ORSAY
n° d'ordre: 3421

THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Monsieur Jean-Marie LECOMTE

LABORATOIRE AIME COTTON
C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECIALITE :
Physique Atomique et Moléculaire

ETUDE GENERALE DU COUPLAGE DE PLUSIEURS ETATS DISCRETS AVEC PLUSIEURS CONTINUUMS : APPLICATIONS AUX SPECTRES DE PHOTOIONISATION STARK D'ATOMES ALCALINS ET AUX EFFETS D'UN RAYONNEMENT INTENSE SUR L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE ET L'AUTOIONISATION

SOUTENUE LE 6 mai 1983 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J.	BAUCHE	Président
	J.-A.	BESWICK	
	J.	DUPONT-ROC	
	S.	FENEUILLE	
Mme	E.	LUC-KOENIG	

UCT
LIBRARY

ORSAY
n° d'ordre:

THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Monsieur Jean-Marie LECOMTE

LABORATOIRE AIME COTTON
C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECIALITE:
Physique Atomique et Moléculaire

ETUDE GENERALE DU COUPLAGE DE PLUSIEURS ETATS DISCRETS AVEC PLUSIEURS CONTINUUMS : APPLICATIONS AUX SPECTRES DE PHOTOIONISATION STARK D'ATOMES ALCALINS ET AUX EFFETS D'UN RAYONNEMENT INTENSE SUR L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE ET L'AUTOIONISATION

SOUTENUE LE 6 mai 1983 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J.	BAUCHE	Président
	J.-A.	BESWICK	
	J.	DUPONT-ROC	
	S.	FENEUILLE	
Mme	E.	LUC-KOENIG	

Abstract

The very general problem concerning the interaction of many resonances with many continua is solved in the framework of the Fano's formalism and of the resolvent operator technique. The energy spectrum for any observable exhibits two different types of interference effects. The first one appear between the "autoionization channels" ; they are included in the "density of states" for the perturbed continua, and determine the resultant structure of any spectrum. But each spectrum has its pecular structure, related to the interference between the "photoionization channels" which are defined with reference to the absorption spectra. When the latter interferences are destructive, stabilization occurs.

Photoionization spectra of alkali atoms in the presence of a strong electric field are thus described. In the case of rubidium, the effect of the spin-orbit interaction is demonstrated. For sodium, the analysis of the spectra recorded in the presence of the earth's magnetic field enables us to determine the nature of the predominant coupling. The stabilization effect is exhibited in the study of the lifetime of one Stark level of rubidium. The present method is applied to the analysis of a great number of phenomena related to the interaction between free atoms and laser radiation.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

Chapitre I : DESCRIPTION THEORIQUE : FORMALISME DE FANO ET FORMALISME DE LA RESOLVANTE 19

1. Définitions et rappel des méthodes 22

1.1 Méthode de Fano : équation de Schrödinger indépendante du temps 22

1.2 Méthode de la résolvante : équation de Schrödinger dépendante du temps 23

1.3 Opérateurs projection : Hamiltonien effectif 26

2. "Prédiagonalisation" des continuums : Etats propres de Q H Q 29

2.1 Cas où il n'y a qu'un seul continuum perturbé 29

2.1.1 Etats propres de $\tilde{H}$ dans le formalisme de Fano : matrice de réaction 29

2.1.2 Méthode de la résolvante : matrice de transition et matrice de diffusion 36

2.2 Cas où il y a M continuums en interaction 39

2.2.1 Formalisme de Fano 39

2.2.1.a Définition générale de la matrice de réaction K 39

2.2.1.b Etats propres de $\tilde{H}$ 42

2.2.2 Méthode de la résolvante 47

2.2.2.a Etats propres de diffusion 47

2.2.2.b Matrice de transition R 48

2.2.2.c Matrice de collision S 50

2.2.3 Exemples : Système de deux continuums couplés 52

2.2.3.a Cas où l'interaction se factorise.. 52

2.2.3.b Cas où l'interaction couple uniquement les états appartenant à des continuums différents 54

2.2.4 Conclusion 56

3. Interaction entre un état discret et un continuum 57

3.1 Modèle étudié 57

3.2 Formalisme de Fano 57

3.2.1 Etats propres de H 57

3.2.2 Profils observés dans un spectre d'absorption 60

3.2.3 Evolution au cours du temps 61

3.3 Méthode de la résolvante 63

3.3.1 Evolution des populations au cours du temps 63

3.3.2 Etats propres de diffusion 66

Chapitre II : INTERACTION DE PLUSIEURS ETATS DISCRETS AVEC UN CONTINUUM 69

1. Deux états discrets avec un continuum 74

1.1 Modèle étudié 74

1.2 Formalisme de Fano 75

1.2.1 Etats propres 75

1.2.2 Profils observés dans les spectres d'absorption 80

1.2.3 Evolution du système au cours du temps 81

1.3 Formalisme de la résolvante 83

1.3.1 Hamiltonien effectif 83

1.3.2 Evolution du système au cours du temps 88

1.4 Densité d'états et valeurs propres de l'hamiltonien effectif 95

1.4.1 Energies complexes du système à deux niveaux 96

1.4.2 Densité d'états du système perturbé 97

1.5 Spectres d'absorption 99

1.6 "Spectres de photoélectrons" 106

1.6.1 Propriétés générales 106

1.6.2 Exemples 107

1.6.2.a Ionisation résonnante à deux photons 107

1.6.2.b Effet Autler-Townes optique : Spectres de fluorescence 110

1.6.2.c Excitation d'un état autoionisé par un rayonnement intense 113

1.6.3 Interaction de l'état discret $|\varphi_1\rangle$ avec le continuum $|\Phi_E\rangle$ "structuré" par l'interaction avec l'état discret $|\varphi_2\rangle$ 117

2. Phénomène de stabilisation 128

2.1 Condition de stabilisation 128

2.2 Emprisonnement de la population dans un état discret 130

2.3 Augmentation de la stabilité d'un niveau Stark de l'atome de rubidium 135

2.3.1 Modèle à deux niveaux : largeur d'un niveau discret couplé à un continuum structuré 135

2.3.2 Stabilisation apparente d'un niveau Stark du rubidium 139

2.3.3 Discussion du modèle précédent 147

2.3.3.a Modèle à trois niveaux 147

2.3.3.b Notion de durée de vie 151

3. Interaction de N états discrets avec un seul continuum 155

3.1 Résolution générale 155

3.1.1 Hypothèses 155

3.1.2 Etats propres de l'hamiltonien total 156

3.1.2.a Formalisme de Fano 156

3.1.2.b Formalisme de la résolvante 158

3.1.3 Densité d'états 160

3.1.4 Profils observés dans les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement lumineux peu intense 162

3.2 Exemples de profils dans un système à trois niveaux discrets interagissant avec le même continuum 164

3.2.1 Justification de cette étude : spectre de photoionisation Stark du rubidium 164

3.2.2 Forme générale des profils d'absorption dans un système comportant trois niveaux discrets. Interférences entre voies de photoionisation et stabilisation 167

3.2.3 Spectre de photoionisation d'un état excité de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique 175

Chapitre III : INTERACTION DE N ETATS DISCRETS AVEC M CONTINUUMS 191

1. Interaction de N états discrets avec M continuums prédiagonalisés 196

1.1 Résolution générale 196

1.1.1 Modèle 196

1.1.2 Formalisme de Fano 197

1.1.2.a Matrice de réaction K 197

1.1.2.b Construction d'états propres orthogonaux 201

1.1.2.c Etude au voisinage d'une résonance $\bar{E}_i$ 205

1.1.3 Formalisme de la résolvante 207

1.1.3.a Hamiltonien effectif 207

1.1.3.b Etats propres 214

1.1.4 Densité d'états 216

1.1.5 Profils d'absorption 221

1.2 Profils d'absorption dans quelques cas particuliers 225

1.2.1 Profils d'absorption dans un système comprenant deux états discrets et deux continuums 226

1.2.1.a Cas $\bar{\Gamma}_{12}$ maximal 226

1.2.1.b Cas $\bar{\Gamma}_{12}$ nul 229

1.2.1.c Cas général 231

1.2.2 Profils d'absorption dans un système comportant trois états discrets et deux continuums. Effet Stark de l'atome de rubidium 232

1.3 Rapports de branchement 239

1.3.1 Un état discret couplé à deux continuums .. 241

1.3.2 Cas général 245

1.4 Phénomène de stabilisation 247

1.4.1 Modèle étudié 247

1.4.2 Evolution des populations 251

1.4.3 "Spectre de photoélectrons" observé dans le continuum $|\varphi_E^1\rangle$ 254

1.4.3.a Méthode de la résolvante 254

1.4.3.b Méthode de Fano 256

1.4.4 Rôle joué par l'émission spontanée dans l'étude de l'autoionisation induite par laser 259

1.4.4.a Disparition du phénomène de stabilisation 259

1.4.4.b Spectre de photoélectrons 262

1.4.4.c Spectre de fluorescence 267

2. Effets "nouveaux" introduits par le couplage entre les différents états du continuum 272

2.1 Système comportant deux continuums couplés et un état discret 273

2.1.1 "Stabilisation" et déplacement de l'état quasi-discret 273

2.1.2 Profils observés dans les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement peu intense. Application aux spectres Stark de photoionisation d'atomes alcalins 279

2.1.2.a Paramètre de Fano 279

2.1.2.b Spectre de photoionisation Stark du rubidium. Perturbation due à l'interaction spin-orbite 281

2.1.2.c Spectre de photoionisation Stark du sodium. Perturbation due au champ magnétique terrestre 289

2.1.3 Evolution au cours du temps. Désexcitation d'un état autoionisé pour lequel il y a compétition entre l'autoionisation et l'émission spontanée 296

2.2 Système comportant N états discrets couplés à M continuums en interaction 304

2.2.1 Méthode de la résolvante. Hamiltonien effectif 305

2.2.2 Evolution au cours du temps 309

2,2,3 "Spectre de photoélectrons" 311

Chapitre IV : EFFET DE SEUIL DANS LE SPECTRE DE PHOTOIONISATION AU VOISINAGE D'UN ETAT AUTOIONISE 323

1. Interaction entre un état discret et un continuum possédant un seuil 325

1.1 Modèle étudié 325

1.1.1 Hypothèses 325

1.1.2 Variables réduites 326

1.2 Propriétés générales du système 327

1.2.1 Formalisme de Fano 327

1.2.2 Formalisme de la résolvante 329

1.3 Modèle choisi pour décrire le continuum $|\varphi_E\rangle$ 330

2. Densité d'états discrets dans le continuum perturbé 335

2.1 Construction graphique de c(x) 337

2.2 Existence d'un état discret 339

2.3 Existence juste au-dessus du seuil d'une résonance étroite dans la densité d'états 341

2.3.1 Cas $\alpha\ I = V_{Max}^2/\ell \sim 1$ 345

2.3.2 Cas $\alpha\ I = V_{Max}^2/\ell \gg 1$ 347

3. Evolution au cours du temps de la population de l'état discret 351

4. Profils observés dans les spectres de photo-absorption 353

4.1 Densités de force d'oscillateur 353

4.2 Profils d'absorption 355

CONCLUSION 365

1. Bilan de cette étude 365

2. Importance des phénomènes de stabilisation 367

3. Conclusion 377

APPENDICES

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'étude des états atomiques (ou moléculaires) du spectre discret, fortement couplés à des états du spectre continu, a connu un regain d'intérêt grâce au développement des sources laser intenses, accordables et de grande pureté spectrale. Certains de ces travaux concernent les états excités, d'énergie supérieure à la limite d'ionisation du système étudié ; ces états, qui seraient fortement liés dans un modèle à particules indépendantes, sont en fait suffisamment perturbés par les états du spectre continu pour donner naissance aux phénomènes d'autoionisation et de prédissociation. Dans d'autres problèmes, on s'intéresse aux états de Rydberg atomiques, états appartenant au spectre discret mais situés au voisinage de la limite d'ionisation ; toute perturbation, même très peu intense, modifie radicalement les propriétés de ces états en introduisant des couplages entre états du spectre discret et du spectre continu.

Ainsi des expériences effectuées au Laboratoire Aimé Cotton sur des états de Rydberg d'atomes alcalins soumis à un champ électrostatique intense ont mis en évidence un certain nombre de phénomènes inattendus [1]. Il s'agit en particulier des nombreuses résonances observées dans le

spectre de photoionisation d'un état excité de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique extérieur [2, 3] ; ces résonances très nombreuses ont des profils différents, souvent dissymétriques, qui dépendent fortement de la polarisation de la lumière excitatrice. De plus, dans le spectre de photoionisation -en présence d'un champ électrique- de l'état fondamental du même atome on a observé un effet original de stabilisation temporelle d'un état excité lorsque l'intensité du champ croît [4]. La compréhension de ces phénomènes incitait à un effort théorique particulier. En effet les problèmes posés par l'interprétation des spectres de photoionisation d'états atomiques en présence d'un champ électrostatique ne sont pas simples, car ils mettent en jeu des états appartenant aussi bien au spectre discret qu'au spectre continu ; ces états sont couplés par de nombreuses interactions, comme l'interaction électrostatique ou l'interaction spin-orbite ou même l'interaction liée à la présence de champs extérieurs tels que le champ magnétique terrestre [5].

Notre travail, suscité par l'analyse des spectres de photoionisation en présence d'un champ électrique, nous a conduits à aborder de façon beaucoup plus générale l'étude du couplage entre plusieurs états discrets et plusieurs continuums. Ce problème fondamental apparaît dans de nombreux domaines de la physique et peut se manifester sous des aspects très divers même si on se restreint au domaine de la physique atomique et moléculaire.

Un des objectifs fondamentaux de la physique atomique "classique" est de connaître quantitativement les propriétés des différentes espèces

atomiques (niveaux d'énergie, probabilités de transition, sections efficaces de photoionisation, sections efficaces d'excitation ou d'ionisation par collision électronique,...) placées dans divers environnements (champs électriques ou magnétiques, statiques ou oscillants). Or seuls quelques problèmes concernant des systèmes simples - comme par exemple l'atome d'hydrogène isolé ou perturbé par un champ électrique statique - peuvent être résolus de façon exacte. En général il est nécessaire de faire appel à des méthodes d'approximation et on suppose que pour le système étudié l'hamiltonien indépendant du temps peut s'écrire $H = H_0 + V$, les états propres de H_0 étant connus. Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, des solutions approchées du problème à N corps peuvent être obtenues dans l'approximation du champ central [6, 7]. On suppose qu'un électron particulier se déplace dans le potentiel central $U(r)$ correspondant à l'attraction électrostatique du noyau de charge Z et à l'effet moyen de la répulsion des $(N-1)$ autres électrons. L'hamiltonien d'ordre zéro est alors associé à un modèle à particules indépendantes, et pour obtenir les états propres de H_0 il suffit de déterminer ceux d'un hamiltonien à un électron h_0 . Le spectre de h_0 comporte des états discrets d'énergie négative et un continuum d'énergie positive. Le spectre de H_0 comprend également des états discrets et des états continus ; ces états caractérisent le système formé par un ion comportant $(N-p)$ électrons et p électrons libres d'énergie cinétique quelconque . L'interaction V , associée aux interactions électrostatiques entre les N électrons, est responsable en particulier des phénomènes d'autoionisation : un atome à plusieurs électrons A se trouvant initialement dans un état autoionisé - état excité dont

l'énergie à l'ordre zéro est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'atome A - peut, sous l'effet de V , donner naissance à un système formé par l'ion A^+ et un électron libre. Dans l'étude des sections efficaces de photcionisation d'ions à plusieurs électrons - ou de photodétachement dans le cas des ions négatifs - il faut tenir compte de l'effet de l'interaction V qui couple soit des états discrets et des états continus, soit des continuums entre eux. Le premier type de couplage permet d'expliquer l'existence de résonances étroites de profil asymétrique dans les spectres de photoionisation ; ces résonances sont associées à la présence d'états autoionisés [8, 9]. Le second type de couplage intervient lorsqu'il y a plusieurs voies de photoionisation, chacune correspondant à un état d'énergie différent pour l'ion formé. Ce couplage peut modifier la dépendance en énergie de la section efficace de photoionisation au voisinage du seuil associé à l'ouverture d'une nouvelle voie de photoionisation. Un exemple typique correspond à la photoionisation en couche 3s de l'atome d'argon [10].

L'étude des collisions électron-ion, l'ion comportant N électrons, peut être abordée en étudiant les états non liés de l'ion à (N+1) électrons. Une telle approche est particulièrement bien adaptée dans le cas de collisions à basse énergie dans lesquelles l'électron incident peut interagir fortement avec les électrons de la cible. L'amélioration des techniques instrumentales, en particulier le gain obtenu dans la résolution en énergie permet de s'intéresser de plus en plus aux effets de seuil et aux résonances. Il est alors indispensable de tenir compte explicitement des couplages entre états du continuum.

L'étude des propriétés spectroscopiques d'atomes soumis à des champs externes, électriques ou magnétiques, conduit également à considérer des couplages entre états discrets et états du continuum. On peut par exemple choisir comme hamiltonien H_0 , celui qui décrit l'atome en champ nul ; l'interaction V , d'intensité variable, est associée aux champs extérieurs. On doit distinguer l'interaction par un champ électrique de l'interaction par un champ magnétique . En effet , l'énergie potentielle $-Fz$ associée au champ électrique d'intensité F et de direction parallèle à l'axe Oz n'est pas bornée en valeurs négatives : le spectre d'un atome dans un champ électrique est continu. Ceci traduit le phénomène d'ionisation par champ. Cependant, en théorie classique, on peut montrer que le champ électrique abaisse la limite d'ionisation de la quantité $E_c = -2\sqrt{F}$ (en u.a.). L'ionisation par champ peut être négligée dans l'étude d'états d'énergie inférieure à E_c : on est alors en présence d'états quasi-discrets pour lesquels le champ électrique peut être traité par la théorie des perturbations.

Dans un plasma, la présence d'un micro-champ électrique modifie notablement les propriétés des états autoionisés, en particulier les probabilités d'autoionisation et de transitions radiatives de ces états [11]. Par conséquent la présence du micro-champ électrique affecte le processus de recombinaison diélectronique - recombinaison par l'intermédiaire d'un état autoionisé [12] - qui est souvent le processus de recombinaison dominant dans un plasma chaud formé d'ions non hydrogénoïdes ; ceci modifie l'état d'équilibre du plasma. Le micro-champ électrique peut également induire l'autoionisation d'états doublement excités, stables en l'absence de champs extérieurs. Ainsi l'état $2p^2\ ^3P$ de l'atome

d'hélium est métastable dans la mesure où l'interaction spin-orbite est négligeable. En présence d'un champ électrique peu intense cet état peut s'ioniser par couplage avec l'état autoionisé $2s2p\ ^3P$ [13].

Dans un champ magnétique intense, les propriétés des états de Rydberg atomiques au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul dépendent fortement des couplages entre les états du spectre discret et du spectre continu dus à l'interaction diamagnétique.

Pour étudier les spectres de photoionisation d'atomes à un électron optique soumis à un champ électrique, on peut choisir différemment l'hamiltonien H_0 et l'interaction V. On tient compte simplement des phénomènes d'ionisation par champ en considérant comme hamiltonien H_0 l'hamiltonien Stark de l'atome d'hydrogène. L'interaction V décrit alors le caractère non hydrogénoïde du potentiel central vu par l'électron optique et, dans le cas d'un atome lourd , l'interaction spin-orbite. A cause des propriétés de symétrie spécifiques au potentiel coulombien [14], l'équation de Schrödinger correspondant à un atome hydrogénoïde placé dans un champ électrique statique uniforme est séparable en coordonnées paraboliques et est exactement soluble [15]. Dans le domaine d'énergie compris entre la limite d'ionisation de l'atome libre et la limite classique d'ionisation en présence d'un champ électrique, le spectre de l'atome d'hydrogène comporte des états quasi-discrets, pour lesquels l'ionisation par champ peut être négligée, et des états continus. Compte tenu des propriétés de symétrie, il n'y a pas d'interaction entre ces niveaux quasi-discrets et les continuums dans lesquels ils baignent. Toute perturbation qui couple ces différents niveaux permet aux niveaux quasi-stables de s'ioniser grâce à un mécanisme analogue à celui du phénomène

d'autoionisation [16]. Ceci permet d'expliquer la différence fondamentale entre les propriétés d'ionisation par un champ électrique de l'atome d'hydrogène et celles de tous les autres atomes.

En physique moléculaire on est également très souvent amené à considérer des interactions couplant des états discrets et des états continus , en particulier dans l'étude des processus de dissociation des molécules. Le problème posé par la description quantique d'une molécule est très complexe puisqu'il s'agit de trouver les états stationnaires d'un ensemble de particules, les noyaux et les électrons, en interaction mutuelle. La résolution exacte de ce problème est impossible, mis à part quelques cas particuliers tel l'ion moléculaire H_2^+ . Pour obtenir une solution approchée on utilise en général l'approximation de Born-Oppenheimer [7, 17]. La masse des électrons est très inférieure à celle des noyaux et par conséquent le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Il s'ensuit que l'on peut séparer l'analyse de ces deux mouvements et étudier dans un premier temps le mouvement des électrons pour une position fixée des noyaux. On détermine ainsi les états stationnaires pour le système électronique, les énergies électroniques dépendant des positions relatives des noyaux. On peut alors étudier le mouvement des noyaux en supposant que les électrons sont dans un état électronique donné et qu'ils suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux. Dans le cas d'une molécule diatomique, l'hamiltonien effectif décrivant le mouvement relatif des deux noyaux correspond à celui d'une particule ayant pour masse la masse réduite des deux noyaux et possédant un moment cinétique déterminé, caractéristique du mouvement de rotation de la molécule. Dans

cet hamiltonien l'énergie de l'état électronique considéré apparaît comme une énergie potentielle supplémentaire d'interaction entre les deux noyaux venant s'ajouter à leur répulsion électrostatique. Lorsque les deux noyaux s'éloignent indéfiniment, l'énergie potentielle totale tend vers une limite E_d qui représente l'énergie de dissociation de la molécule dans l'état électronique étudié. Dans l'étude du mouvement relatif des deux noyaux, les états stationnaires ayant une énergie supérieure à E_d forment un spectre continu ; ces états décrivent deux atomes dans un état d'énergie donné, l'énergie cinétique associée au mouvement relatif de ces atomes peut être quelconque.

Il existe deux types d'états électroniques : les états liés et les états dissociatifs. Pour un état électronique lié, l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux présente un minimum pour une certains valeur de la distance internucléaire correspondant à la position d'équilibre de la molécule ; les états stationnaires associés au mouvement des noyaux peuvent alors appartenir au spectre discret ou au spectre continu. Dans le cas d'un état dissociatif, il n'y a pas de minimum dans la courbe d'énergie potentielle, si bien que tous les états stationnaires décrivant le mouvement relatif des deux noyaux appartiennent au spectre continu.

Lorsque l'approximation de Born-Oppenheimer cesse d'être valable, il apparaît des couplages entre états électroniques différents (hamiltonien électronique, couplage non adiabatique, rotationnel ou radial par exemple). Lorsqu'un état électronique lié interagit avec un état électronique dissociatif, on ne peut négliger les interactions entre états discrets et continus, responsables de la prédissociation. Il en est de

même dans l'étude de la cinétique de tous les processus mettant en jeu la formation transitoire d'une molécule activée, c'est-à-dire d'une molécule dans un état vibrationnel excité, d'énergie supérieure au seuil de dissociation de la molécule AB en fragments A et B [18]. Le déclin de ces états métastables s'effectue très souvent de façon séquentielle. Un processus séquentiel apparaît lorsqu'un état excité de façon sélective est couplé à une série d'états intermédiaires, ces derniers étant eux-mêmes couplés à des continuums. Un cas particulièrement intéressant est celui où les états intermédiaires sont tous couplés au même continuum, ce qui donne lieu à des phénomènes d'interférences modifiant fondamentalement la probabilité de désexcitation [19, 20].

Jusqu'à présent les seuls continuums que nous avons considérés sont associés à l'ionisation (ou à la dissociation) du système étudié : le caractère continu du spectre d'énergie correspond à l'énergie cinétique des fragments : ion et électron (atome, molécules ou radicaux). L'étude de l'interaction entre un système atomique (ou moléculaire) et le champ électromagnétique, fait apparaître un autre type de continuum, le caractère continu étant associé à la fréquence variable des photons.

Dans l'étude de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un système atomique (ou moléculaire), il est très commode d'utiliser la théorie quantique du champ [21], car s'il s'agit d'une excitation en régime continu, l'hamiltonien du système total - atome plus rayonnement - ne dépend pas du temps. Lorsque le champ électromagnétique ne comporte qu'un seul mode, l'hamiltonien décrivant le champ s'écrit :

$$H_F = \hbar\omega(a^+a + \frac{1}{2})$$

où a^+ et a sont respectivement les opérateurs création et annihilation d'un photon de fréquence $\omega/2\pi$ de polarisation $\vec{\varepsilon}$ et de vecteur d'onde $\vec{k}$. Les états propres de H_F, notés $|n\omega\rangle$, ont pour énergie $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ et correspondent à n photons dans le mode considéré. Dans le cas particulier d'un atome à deux niveaux $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'énergie E_1 et E_2 $(E_1 < E_2)$, l'hamiltonien atomique peut s'écrire :

$$H_A = [E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2|] \quad .$$

L'hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ a pour expression :

$$H_{AF} = \hbar K [a^+ + a] [|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|]$$

où le paramètre de couplage K est proportionnel à l'élément de matrice de l'opérateur transition $\langle 1|D|2\rangle$ et à la racine carrée du flux d'énergie lumineuse.

Les états propres du système atome plus champ non couplés $H_0 = H_A + H_F$ sont du type $|1;n\omega\rangle$; cet état d'énergie $E_1 + (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ correspond à un atome dans l'état 1, habillé de n photons [22]. Pour une transition à un photon, l'interaction H_{AF} couple les états $|1,n\omega\rangle$ et $|2,n'\omega\rangle$ tels que $|n-n'| = 1$.

Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique quelconque, H_F contient une sommation sur tous les modes du champ et, en particulier, sur la fréquence des photons : les états d'énergie de l'atome habillé appartiennent alors à un spectre continu. En l'absence de tout photon, le champ électromagnétique en un point de l'espace a une valeur moyenne nulle mais un écart moyen non nul : le vide de photons est le siège de fluctuations de champ appelées "fluctuations du vide". En l'absence de

tout photon, l'interaction H_{AF} couple l'état initial discret (atome excité en l'absence de tout photon) $|E_2,0\rangle$ à un continuum d'états finals (atome dans un niveau inférieur en présence d'un photon de direction, de polarisation et d'énergie quelconques). Les états atomiques excités sont donc des états instables : il s'agit du phénomène d'émission spontanée [6].

L'utilisation du formalisme de l'atome habillé permet aussi d'étudier les effets liés à l'intensité du rayonnement électromagnétique qui excite le système. Si le rayonnement monochromatique est monomode et continu, les états non couplés du système sont les états de l'hamiltonien $H_A + H_F$ où H_F correspond au champ libre dans un seul mode (ses états propres sont $|n\omega\rangle$ où $\frac{\omega}{2n}$ est la fréquence fixée du laser excitateur). Le caractère discret ou continu de ces états est déterminé seulement par les propriétés du système atomique (propriétés de l'hamiltonien H_A). Ils sont couplés par l'interaction H_{AF} qui est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité du champ.

Quand l'intensité est faible, on peut considérer H_{AF} comme une perturbation et définir une probabilité de transition par unité de temps entre l'état initial et l'état excité du système atomique (états $|1\rangle$ et $|2\rangle$). Cette probabilité est proportionnelle au carré de l'élément de matrice $\langle 1|D|2\rangle$: cette approximation est utilisée dans l'étude des profils apparaissant dans les spectres d'absorption [8].

Si le champ électromagnétique qui couple les états atomiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$ devient suffisamment intense (grand nombre de photons dans le mode considéré) il n'est en général plus possible de décrire la transition

$|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ en termes de probabilité de transition par unité de temps. L'étude de ce problème connaît un important essor avec le développement des lasers de puissance. En effet l'interaction entre un faisceau laser intense et monochromatique et un milieu absorbant a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes nouveaux caractéristiques des interactions matière-rayonnement et non pas des détails de la structure atomique (ou moléculaire) du milieu étudié. L'étude d'une interaction résonnante entre un atome à deux niveaux discrets et un rayonnement monochromatique a été faite en détail [46]. En l'absence de couplage atome-rayonnement, le diagramme d'énergie du système total présente une succession périodique de doublets distants d'un écart $h\nu$, les deux niveaux $|E_1, n\omega\rangle$ et $|E_2, (n-1)\omega\rangle$ étant quasi-dégénérés. On fait généralement l'approximation de l'onde tournante [23]. Elle permet de n'étudier que les états d'une même multiplicité et de traiter l'interaction H_{AF} au premier ordre entre ces états : ce qui revient à la remplacer par l'interaction $\tilde{H}_{AF} = \hbar K (a^+ |1\rangle\langle 2| + a|2\rangle\langle 1|)$. Alors l'écart d'énergie entre les deux niveaux couplés du doublet augmente avec l'intensité du rayonnement électromagnétique. Il s'agit de l'effet Autler-Townes [24], ou effet Stark dynamique, correspondant au dédoublement des niveaux atomiques sous l'action d'un rayonnement laser intense et quasi-résonnant. L'effet Autler-Townes est directement lié au phénomène d'oscillations de Rabi [25] : dans un traitement classique, le champ électromagnétique apparaît comme une perturbation dont la dépendance au cours du temps est donnée par une loi sinusoïdale. La population des deux états discrets du système oscille alors à une fréquence bien déterminée : la fréquence de Rabi.

L'ionisation multiphotonique est un exemple type d'interaction entre un atome et un champ électromagnétique intense, mettant en jeu des couplages entre états du spectre discret et états du spectre continu. Dans l'analyse de l'ionisation multiphotonique résonnante, seul un traitement non perturbatif de l'interaction atome - rayonnement est justifié. On étudie ainsi, par exemple, l'ionisation résonnante à deux photons de l'état discret $|g)$, par l'intermédiaire de l'état relais discret $|a)$ vers l'état du spectre continu atomique $|E)$, sous l'effet d'un champ de photons monomodes de fréquence $\omega/2\pi$. On considère comme hamiltonien d'ordre zéro l'hamiltonien $H_0 = H_A + H_F$. La perturbation H_{AF} couple entre eux les états du spectre discret de l'atome habillé $|g,n\omega)$ et $|a,(n-1)\omega)$ et les états du continuum $|E,(n-2)\omega)$. Le processus d'ionisation direct à deux photons non résonnant $|g,n\omega) \rightarrow |E,(n-2)\omega)$ peut être traité au second ordre de la théorie des perturbations à l'aide de l'hamiltonien effectif

$$(g,n\omega|H_{eff}^{(2)}|E,(n-2)\omega) = \sum_{i\neq a} \frac{(g,n\omega|H_{AF}|i,(n-1)\omega)(i,(n-1)\omega|H_{AF}|E,(n-2)\omega)}{E_g - E_i - \omega}$$

[26]. Dans un tel système, il n'est souvent pas possible de décrire l'ionisation simplement en termes de probabilité d'ionisation [27]. L'effet Stark dynamique, associé à la saturation de la transition atomique $|g) - |a)$ se manifeste par l'apparition d'un doublet dans le spectre d'énergie des photoélectrons [28].

Au lieu d'étudier un continuum d'ionisation, on peut analyser un continuum de fluorescence ; ainsi on peut analyser en fréquence la fluorescence émise par un état atomique excité $|e)$, se désexcitant par

émission spontanée vers un état $|f)$. Lorsque l'état excité $|e)$ est couplé de façon intense et quasi-résonnante à un autre état atomique discret $|g)$, par l'intermédiaire d'un champ électromagnétique, le spectre de fluorescence présente une structure de doublet liée au phénomène d'effet Stark dynamique [29, 30].

On peut envisager des problèmes plus complexes mettant en jeu plusieurs continuums, éventuellement de natures différentes (continuum d'ionisation , continuum de fluorescence, ...) liés par des interactions d'origines diverses (intra-atomiques ou dues à des champs extérieurs statiques ou variables au cours du temps). L'analyse peut porter sur différents points : le rayonnement de fluorescence de l'état excité, son profil d'excitation, l'analyse en énergie des spectres de photons ou d'électrons. Il existe de nombreux travaux récents concernant les états autoionisés. A titre d'exemple on peut citer :

- l'étude de la dépopulation des états autoionisés sous l'effet de l'émission spontanée et du phénomène d'autcionisation [31] ;

- l'étude d'états autoionisés soumis à des champs laser intenses [32, 33, 34]. Un problème analogue apparaît en physique moléculaire : il s'agit de l'étude de la prédissociation d'un état moléculaire couplé à un état moléculaire lié, par un champ électromagnétique intense [35] ;

- l'analyse de la fluorescence d'un état autoionisé induite par ionisation multiphotonique résonnante ; dans cette étude l'état autoionisé est couplé à un état atomique discret par un champ électromagnétique intense quasiment résonnant [36].

L'étude de l'ionisation multiphotonique à $(n+p)$ photons lorsque l'ionisation à n photons est possible est un autre problème mettant en jeu plusieurs continuums [37] . Dans ce cas les différents continuums sont du type $|E,n\omega)$, $|E',(n+1)\omega)$ dans le formalisme de l'atome habillé, la fréquence $\omega/2\pi$ du rayonnement laser étant fixée. Enfin on a pu mettre en évidence le phénomène de stabilisation d'un niveau interagissant avec un continuum ; ainsi dans l'étude de la photoabsorption, à partir de l'état fondamental d'un atome vers un état autoionisé , on peut observer une accumulation de la population du système dans une superposition cohérente d'états liés, ce phénomène étant associé à une diminution de l'ionisation du système [38].

Tous ces exemples montrent que de très nombreux problèmes de physique atomique et moléculaire, d'aspects très variés, se ramènent à l'étude de l'interaction entre niveaux discrets et continus ; ceci permet de relier entre eux des phénomènes au premier abord très différents. Il est par conséquent très intéressant d'étudier de façon générale - c'est-à-dire quelle que soit la nature du système étudié et des interactions mises en jeu - l'interaction entre plusieurs états discrets et plusieurs continuums. Cette analyse constitue le contenu du présent mémoire. Nous avons cependant limité notre étude au cas des phénomènes indépendants du temps. Les méthodes que nous avons utilisées sont d'une part le formalisme de Fano [8] qui permet de déterminer les fonctions d'onde exactes solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'hamiltonien total $H = H_0 + V$, d'autre part la méthode de la résolvante [7, 39, 40] qui permet d'étudier l'évolution au cours du temps du système total, celui-ci étant

décrit à l'instant initial $t=0$ par un état propre de H_0 . Chacun de ces deux formalismes est a priori mieux adapté à l'étude d'un problème particulier ; ainsi le formalisme de Fano permet d'analyser les profils observés dans les spectres de photo-absorption en présence d'un champ lumineux de faible intensité. Quant à la méthode de la résolvante, elle permet d'interpréter les spectres de photoélectrons et d'étudier l'évolution au cours du temps de l'état d'ionisation du système ; ceci permet éventuellement de définir une durée de vie pour chacun des états discrets. En fait nous montrerons que ces deux méthodes sont totalement équivalentes. Il existe d'autres méthodes qui traitent le même problème, en particulier le formalisme de la matrice densité bien adaptée à l'étude des propriétés dues aux phénomènes de relaxation [47]. Dans le premier chapitre nous présentons brièvement les principes des deux méthodes avant de montrer qu'il est possible de diagonaliser l'hamiltonien total sur l'ensemble des états du spectre continu. Comme exemple d'application des deux méthodes, nous étudions le cas d'un niveau discret couplé à un continuum. Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'étude de continuums plats et sans effet de bord, c'est-à-dire en négligeant totalement la variation des éléments de matrice de l'interaction V en fonction de l'énergie des états du spectre continu. Les principales propriétés des systèmes comportant plusieurs états discrets couplés au même continuum sont analysées dans le second chapitre ; nous montrons que dans ce problème, des phénomènes d'interférence peuvent modifier profondément les profils d'absorption et les durées de vie des états discrets, ce qui nous conduit à étudier en détail les phénomènes de stabilisation. L'étude générale du couplage de N états discrets avec M continuums

est abordée au chapitre trois. Nous montrons en particulier que l'existence de couplages entre les états du spectre continu peut modifier profondément les propriétés du système. Dans le dernier chapitre nous étudions les phénomènes correspondant aux effets de bord, c'est-à-dire les phénomènes apparaissant lorsque les continuums ont une structure très marquée ; cette situation correspond en particulier au cas où l'énergie des niveaux discrets diffère peu de celle d'un seuil d'ionisation.

Chapitre I

DESCRIPTION THEORIQUE : FORMALISME DE FANO ET FORMALISME DE LA RESOLVANTE

On considère un système dont l'hamiltonien indépendant du temps, H peut être écrit sous la forme

$$H = H_0 + V \quad .$$

On suppose connus les états propres de l'hamiltonien H_0 . Son spectre est constitué de N états discrets orthonormés $|\varphi_i\rangle$ d'énergie E_i et de M continuums dont les états d'énergie E sont notés $|\varphi_E^\alpha\rangle$; le nombre quantique α permet de distinguer les différents états dégénérés. Ces états du continuum sont normés en énergie à l'aide de la fonction δ de Dirac :

$$\langle\varphi_E^\alpha|\varphi_{\bar{E}}^\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\ \delta(E-\bar{E}) \quad .$$

L'interaction V couple entre eux tous ces états, en particulier les états discrets aux états des continuums, et les états des continuums entre eux.

L'analyse des propriétés du système couplé peut être abordée sous deux aspects différents :

- dans une première approche, on détermine le spectre d'énergie et les fonctions d'onde exactes de l'hamiltonien total H , ce qui permet ensuite d'en déduire des grandeurs autres que l'énergie. C'est la méthode, développée par Fano [8, 9, 41, 42], qui permet en particulier de rendre compte des profils asymétriques observés dans les spectres de photoionisation ;

- dans la seconde approche on s'intéresse plus précisément aux propriétés de l'opérateur évolution du système [7] pour étudier l'évolution du système au cours du temps, quand il a été préparé dans un état donné. Cette méthode est fondée sur le formalisme de l'opérateur résolvante [7, 39]. Elle rend compte directement des phénomènes d'ionisation, par exemple en déterminant quelle est à un instant t la probabilité de trouver le système dans un état propre du spectre continu de H_0 , alors qu'il était à l'instant $t=0$ dans un état propre discret de H_0 .

On montrera que les deux méthodes sont fondamentalement équivalentes : en effet les propriétés des fonctions propres de l'hamiltonien total déterminent les propriétés de l'opérateur évolution. Cependant le choix de la méthode dépend du problème à étudier. Ainsi, par exemple, pour étudier les densités de force d'oscillateur dans les spectres de photoabsorption on fera appel au formalisme de Fano et on portera une attention particulière à la description spatiale point par point des fonctions propres $\Psi(\vec{r})$ des hamiltoniens H_0 et H . En revanche, si on s'intéresse plus spécialement aux spectres de photo-électrons - c'est-à-dire à la

distribution en énergie des particules obtenues après ionisation (ou dissociation) du système - on utilisera le formalisme de la résolvante. Il n'est alors pas nécessaire de connaître les fonctions d'ondes $\Psi(\vec{r})$, les seules données indispensables sont les éléments de matrice de la perturbation V calculés entre les différents états propres de l'hamiltonien H_0 .

Dans la première partie de ce chapitre nous rappellerons brièvement les principales propriétés de la méthode de Fano et de la méthode de la résolvante ; nous montrerons ensuite comment l'utilisation d'opérateurs projection permet d'étudier l'effet du couplage direct associé à la perturbation V séparément sur chacun des deux sous-espaces associés au spectre discret et au spectre continu de H_0 . Dans une seconde partie, nous nous intéresserons uniquement au couplage direct entre les états du spectre continu, et nous montrerons qu'il est possible, dans une première étape, de "prédiagonaliser" la matrice associée à l'hamiltonien H construite sur la base des états du spectre continu ; ceci nous permettra de supposer dans la suite de notre exposé que la perturbation V ne couple pas entre eux les états du spectre continu. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous rappellerons quels sont les résultats obtenus dans l'étude d'un système comportant un seul état discret couplé à un continuum unique .

Tous les résultats obtenus dans ce mémoire sont valables quelle que soit l'importance de "l'interaction résiduelle" V ; il n'est en particulier pas nécessaire que V soit une perturbation faible.

1. Définitions et rappel des méthodes.

1.1 Méthode de Fano : Equation de Schrödinger indépendante du temps.

La méthode développée par Fano [8, 41] consiste à déterminer les états stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H|\Psi_E) = E|\Psi_E) \quad . \tag{1}$$

On cherche $|\Psi_E)$ sous la forme d'un développement sur la base des états propres de H_0

$$|\Psi_E) = \sum_{i=1}^{N} a_i(E)\ |\varphi_i\rangle + \sum_{\alpha=1}^{M} \int b_\alpha(E,E')\ |\varphi^\alpha_{E'}\rangle\ dE' \quad . \tag{2}$$

Dans tout cet exposé, par souci de clarté nous notons par $|\ \rangle$ les états propres de H_0 , et par $|\ )$ les états propres de H . Les fonctions qui ne sont des états stationnaires ni de H_0 ni de H seront notées $|\ \gg$.

Les coefficients a_i et b_α sont solutions d'un système d'équations linéaires obtenu en projetant l'équation (1) sur les différents états propres de H_0 . La condition d'orthogonalité des différents états propres $|\Psi_E)$ permet de déterminer sans ambiguïté les coefficients a_i et b_α .

Ayant déterminé les états propres de H , l'état du système à l'instant t se déduit simplement de l'état du système à $t=0$ $|\Phi(0)\gg$ par

$$|\Phi(t)\gg = \int dE\ |\Psi_E)\ (\Psi_E|\Phi(0)\gg e^{-iEt} \tag{3}$$

où l'intégrale inclut éventuellement une somme sur les états discrets de l'hamiltonien H .

En particulier si le système est préparé dans un état propre discret de H_0 , par exemple $|\varphi_i\rangle$, les populations à l'instant t des différents états $|\varphi_j\rangle$ sont données par

$$|\langle\varphi_j|\Phi(t)\rangle\rangle|^2 \qquad \text{où}$$

$$\langle\varphi_j|\Phi(t)\rangle\rangle = \int dE\ a_j^*(E)\ a_i(E)\ e^{-iEt} \quad . \tag{4}$$

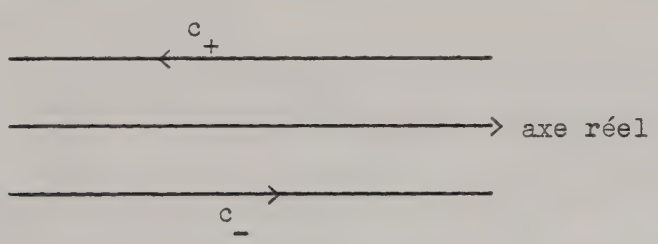
1.2 Méthode de la résolvante : Equation de Schrödinger dépendant du temps.

La méthode de la résolvante conduit à chercher les solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps

L'introduction de l'opérateur résolvante associé à l'hamiltonien H $G(z) = \frac{1}{z - H}$ où z est un nombre complexe quelconque, permet de calculer directement l'opérateur évolution $U(t)$ du système [6, 7, 40] ; les pôles de l'opérateur G sont les énergies propres de l'hamiltonien H . En conséquence $U(t)$ s'écrit

$$U(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c_+ + c_-} e^{-izt}\ G(z)\ dz \quad . \tag{5a}$$

où le contour d'intégration c_+ et c_- est constitué de deux droites parallèles à l'axe réel



Si $t > 0$, seul c_+ a une contribution non nulle.

$$U(t) = + \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+} e^{-izt}\, G(z)\, dz = \lim_{\varepsilon \to 0_+} - \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iEt}\, G(E + i\varepsilon)\, dE \qquad (5b) .$$

On définit alors les propagateurs "retardé" $G^+(E)$ et "avancé" $G^-(E)$ de l'hamiltonien H par la relation

$$G^{\pm}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \to 0_+} G(E \pm i\varepsilon)$$

si bien que

$$U(t) = - \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, e^{-iEt}\, [G^+(E) - G^-(E)] \quad . \qquad (5c)$$

Par définition de l'opérateur évolution, l'amplitude de probabilité de trouver le système dans un état $|\varphi_j\rangle$ à l'instant t, le système étant préparé à l'instant $t=0$ dans l'état $|\varphi_i\rangle$ est donnée par

$$\langle \varphi_j | U(t) | \varphi_i \rangle = - \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, e^{-iEt}\, \langle \varphi_j | G^+(E) | \varphi_i \rangle \quad .$$

L'étude de l'évolution du système au cours du temps se ramène donc à la détermination des éléments de matrice du propagateur $G^+(E)$ associé à l'hamiltonien H. Ces éléments de matrice sont calculés sur la base des états propres de H_0.

On effectue ce calcul en utilisant la relation entre les résolvantes de H et H_0 :

$$G(z) \equiv G_0(z) + G_0(z)\, V\, G(z)$$
$$\equiv G_0(z) + G(z)\, V\, G_0(z) \quad . \qquad (6a)$$

En tenant compte de la relation de fermeture $\sum_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| = 1$ où $|\varphi_k\rangle$ représente un état propre discret ou continu de H_0 et où la sommation

inclut une somme sur les états discrets et une intégrale sur les différents états d'énergie du continuum. On peut alors montrer que les éléments de matrice $G^{+}_{ji}(E)$ vérifient la relation

$$(E - E_j)\, G^{+}_{ji}(E) = \delta_{ij} + \sum_k V_{jk}\, G^{+}_{ki}(E) \qquad (6b)$$

(où δ_{ij} inclut une fonction de Dirac $\delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ quand les états notés i et j appartiennent aux continuums, et où $\sum_k$ a la même signification que précédemment).

Ce même développement peut être obtenu par la théorie des perturbations dépendant du temps en développant la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle\rangle$ sur la base des états propres de H_0, les coefficients de ce développement $a_j(t)$ dépendant du temps. L'équation de Schrödinger dépendant du temps $H\,|\Psi(t)\rangle\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle\rangle$ permet d'exprimer $\frac{d}{dt} a_j(t)$ sous la forme d'une combinaison linéaire des coefficients $a_i(t)$. Ce système peut être résolu à l'aide de la transformation de Fourier en définissant $g_j(E) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} a_j(t)\, e^{-iEt}\, dE$. Les coefficients $g_j(E)$ peuvent alors être identifiés aux éléments de matrice $G^{+}_{ji}(E)$ [39].

Le formalisme de l'opérateur résolvante permet aussi de calculer les états propres de l'hamiltonien total H : en effet ceux-ci vérifient

$$(E - H)\, |\Psi_E\rangle = 0 \qquad (7a)$$

$$\text{soit} \qquad (E - H_0)\, |\Psi_E\rangle = +V\, |\Psi_E\rangle \quad . \qquad (7b)$$

En utilisant la relation $(E - H_0)\, G^{\pm}_0(E) = 1$, on peut montrer que $G^{\pm}_0(E)\, V|\Psi^{\pm}_E\rangle$ est une solution particulière de (7b), de sorte que la solution générale de (7) peut se mettre sous la forme :

$$\boxed{|\Psi_E^{\pm}) = |\Phi_E\rangle + G_0^{\pm}(E)\ V|\Psi_E^{\pm})} \qquad (8a)$$

où $|\Phi_E\rangle$ est une solution quelconque de l'équation homogène $(E - H_0)\ |\Phi_E\rangle = 0$. On peut choisir n'importe quelle superposition des états des différents continuums et éventuellement des états discrets d'énergie E .

Les fonctions $|\Psi_E^{\pm})$ sont des états propres de H associés à l'énergie E et sont caractérisées par une forme asymptotique $(|\vec{r}| \to +\infty)$ totalement déterminée. Il s'agit des ondes stationnaires de diffusion entrante $|\Psi_E^{+})$ ou sortante $|\Psi_E^{-})$.

L'équation (8a) est, sous la forme d'opérateur, l'équation intégrale de diffusion, que l'on peut aussi exprimer en fonction du propagateur associé à l'hamiltonien total. En effet, en utilisant la relation (6) on peut exprimer $|\Psi_E^{\pm})$ à l'aide de $G^{\pm}(E)$ et de la fonction non perturbée $|\Phi_E\rangle$

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\Phi_E\rangle + G^{\pm}(E)\ V|\Phi_E\rangle \quad . \qquad (8b)$$

Enfin on peut exprimer le bra conjugué associé au ket $|\Psi_E^{\pm})$ en tenant compte de l'hermiticité de H :

$$|\Psi_E^{\pm}) = \langle\Phi_E| + \langle\Phi_E|\ V\ G^{\mp}(E) \quad . \qquad (8c)$$

1.3 Opérateurs projection : Hamiltonien effectif.

L'utilisation du formalisme de Fano ou du formalisme de la résolvante est particulièrement simple lorsque la perturbation V ne couple pas entre eux les états des différents continuums : $\langle\varphi_E^{\alpha}, |V|\ \varphi_E^{\beta}\rangle = 0$. Pour étudier séparément l'effet de la perturbation V d'une part sur

les états du continuum, d'autre part sur le couplage entre états discrets et états du continuum, on introduit les deux opérateurs P et Q, opérateurs projection respectivement sur l'espace $\mathcal{C}$ engendré par les états propres discrets de H_0 et sur l'espace complémentaire associé au spectre continu de H_0 [40].

Par définition P et Q vérifient les relations

$$P + Q = 1 \qquad P^2 = P \qquad Q^2 = Q \qquad PQ = QP = 0 \tag{9}$$

et l'hamiltonien H s'écrit sous la forme

$$H = P\,H\,P + Q\,H\,Q + P\,H\,Q + Q\,H\,P \ .$$

Dans le formalisme de Fano, "prédiagonaliser" les continuums [41] revient à déterminer dans un premier temps, les fonctions propres de $\tilde{H} = Q\,H\,Q$ notées $|\Phi_E^\lambda)$. Le problème à traiter se réduit ensuite à l'étude des perturbations $P\,H\,P$ et $(Q\,H\,P + P\,H\,Q)$, couplant respectivement les différents états discrets entre eux et les états discrets aux états des continuums $|\Phi_E^\lambda)$. Nous étudierons cette prédiagonalisation dans le paragraphe suivant.

L'étude par la méthode de la résolvante de l'évolution du système au cours du temps nécessite la connaissance des éléments de matrice des opérateurs $P\,G(z)\,P$; $Q\,G(z)\,Q$; $P\,G(z)\,Q$; $Q\,G(z)\,P$. En utilisant les relations (9) et la définition de l'opérateur résolvante $(z-H)\,G(z) = 1$ on peut montrer que

$$P\,G(z)\,P = \frac{P}{z - P\,H\,P - P\,R(z)\,P} \tag{10a}$$

où

$$\boxed{R(z) = H\,\frac{Q}{z - Q\,H\,Q}\,H} \tag{11}$$

et $$Q\,G(z)\,P = \frac{Q}{z - Q\,H\,Q}\;Q\,H\,P\;\;P\,G(z)\,P \qquad (10b)$$

de plus

$$P\,G(z)\,Q = P\,G(z)\,P\;\;P\,H\,Q\;\frac{Q}{z - Q\,H\,Q} \qquad (10c)$$

$$Q\,G(z)\,Q = \frac{Q}{z - Q\,H\,Q} + Q\,G(z)\,P \cdot P\,H\,Q \cdot \frac{Q}{z - Q\,H\,Q} \qquad (10d).$$

Toutes ces expressions font intervenir l'opérateur $\frac{Q}{z - Q\,H\,Q}$ dont les éléments de matrice sont faciles à calculer si on connaît les états propres $|\Phi_E^\lambda)$ de l'opérateur $Q\,H\,Q$. En effet, on a alors

$$(\Phi_E^\lambda|\frac{Q}{z - Q\,H\,Q}|\Phi_{E'}^\mu) = \delta_{\lambda\mu}\,\delta(E - E')\,\frac{1}{z - E} \quad .$$

D'après les équations (10a) et (11), si on ne tient pas compte de la variation de $R(z)$ avec z, on peut considérer que $P\,G(z)\,P$ est la résolvante de l'opérateur $P\,H_0\,P + P\,R(z)\,P$; $P\,R(z)\,P$ apparaît donc comme un <u>opérateur effectif</u> couplant les états de l'espace $\mathcal{C}$ et tenant compte des couplages à l'extérieur de $\mathcal{C}$ associés à l'interaction V. Pour $z = E \pm i\,\varepsilon$ et $\varepsilon \to 0_+$ les éléments de matrice de l'opérateur $P\,R(z)\,P$ sont donnés par

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \langle\varphi_i|R(E \pm i\,\varepsilon)|\varphi_j\rangle = \sum_\lambda PP \int \frac{\langle\varphi_i|H|\Phi_{E'}^\lambda)\;(\Phi_{E'}^\lambda|H|\varphi_j\rangle}{E - E'}\,dE'$$

$$\mp\, i\,\pi\,\langle\varphi_i|H|\Phi_E^\lambda)\;(\Phi_E^\lambda|H|\varphi_j\rangle$$

où PP désigne la partie principale de l'intégrale au sens de Cauchy. Lorsque z varie sur le contour c, $R(z)$ ne présente aucune singularité. Lorsque les éléments de matrice de l'interaction V, calculés entre états discrets et états du continuum d'énergie E, sont des fonctions lentement variables avec E, on peut négliger la variation de

$R(E \pm i\,\varepsilon)$ avec l'énergie. Nous dirons alors qu'il s'agit d'un couplage des états discrets avec des continuums "plats" et sans effet de bord. Remarquons que l'opérateur effectif $P\,H_0\,P + P\,R(z)\,P$ n'est pas hermitique.

2. "Prédiagonalisation" des continuums. Etats propres de $Q\,H\,Q$.

2.1 Cas où il n'y a qu'un seul continuum perturbé.

Considérons le cas où il n'y a qu'un seul continuum dont les états sont notés $|\varphi_\varepsilon\rangle$. Ils vérifient :

$$\tilde{H}_0|\varphi_\varepsilon\rangle = \varepsilon|\varphi_\varepsilon\rangle \quad \text{avec} \quad \tilde{H}_0 = Q\,H_0\,Q$$

$$\langle\varphi_\varepsilon|\varphi_{\varepsilon'}\rangle = \delta(\varepsilon - \varepsilon') \ .$$

Ces états sont perturbés par l'interaction $\tilde{V} = Q\,V\,Q$.

2.1.1 Etats propres de $\tilde{H}$ dans le formalisme de Fano : matrice de réaction.

Un état propre de $\tilde{H}$ peut être développé sur les états propres de $\tilde{H}_0$:

(1) $|\Psi_E) = \int d\varepsilon'\, a_{\varepsilon'}(E)\,|\varphi_{\varepsilon'}\rangle$. Ces états $|\varphi_\varepsilon\rangle$, $|\Psi_E)$ sont des états stationnaires ; $a_\varepsilon(E)$ est choisi réel. Par définition :

(2) $\tilde{H}|\Psi_E) = E|\Psi_E)$. Par projection sur $|\varphi_\varepsilon\rangle$ on obtient le système d'équations couplées :

(3) $(E-\varepsilon)\, a_\varepsilon(E) = \int a_{\varepsilon'}(E)\, \tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}\, d\varepsilon'$ où $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'} = \langle \varphi_\varepsilon | \tilde{V} | \varphi_{\varepsilon'} \rangle$.

$a_\varepsilon(E)$ a une singularité pour $\varepsilon = E$. $a_\varepsilon(E)$ est donc une distribution.

On définit une variable non singulière $\langle \varepsilon | K | E \rangle$ telle que :

(4) $a_\varepsilon(E) = c(E) \left(\frac{PP}{E-\varepsilon} \langle \varepsilon | K | E \rangle + \delta(E-\varepsilon) \right)$ où $\frac{PP}{E-\varepsilon}$ indique la valeur principale de Cauchy.

En reportant la relation (4) dans l'équation (3), on obtient une équation où les singularités ont été éliminées

$$c(E)\, \langle \varepsilon | K | E \rangle = c(E)\, PP \int d\varepsilon' \, \frac{\langle \varepsilon' | K | E \rangle}{E-\varepsilon'} \, V_{\varepsilon\varepsilon'} + c(E)\, \tilde{V}_{\varepsilon E}$$

soit

$$\boxed{\langle \varepsilon | K | E \rangle = PP \int d\varepsilon' \, \tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'} \, \frac{\langle \varepsilon' | K | E \rangle}{E-\varepsilon'} + \tilde{V}_{\varepsilon E}} \qquad (5)$$

La matrice K ainsi définie est appelée en théorie de la diffusion matrice de réaction.

La matrice de réaction apparaît dans l'étude des systèmes non liés ; elle permet de généraliser au cas des spectres continus, les méthodes de traitement des perturbations indépendantes du temps facilement utilisables dans le cas des spectres discrets. Dans l'étude de la perturbation des spectres continus, il apparaît des singularités du type $\frac{1}{E-\varepsilon}$ dans la sommation sur tous les états du spectre continu. Du fait de la présence de ces singularités, la résolution de l'équation de Schrödinger fait apparaître une équation intégrale inhomogène permettant de déterminer les éléments de la matrice de réaction. La matrice K , représente une "interaction effective" couplant les états du spectre continu ; d'après l'équation (5), les états $|\varphi_\varepsilon\rangle$ et $|\varphi_E\rangle$ sont couplés directement

par l'interaction résiduelle $\tilde{V}_{\varepsilon E}$ et de façon indirecte par l'intermédiaire de tous les états non résonnants, d'énergie ε' , $(\varepsilon' \neq E)$ appartenant au spectre continu (terme $PP \int d\varepsilon' \frac{\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}}{E-\varepsilon'} \langle \varepsilon' | K | E \rangle$).

Le coefficient $c(E)$ du développement (4) est déterminé par la condition de normalisation $(\Psi_E | \Psi_{\bar{E}}) = \delta(E - \bar{E})$.
On montre (cf. Appendice A) que :

$$c(E) = \frac{1}{(1 + \pi^2 \langle E | K | E \rangle^2)^{1/2}} \quad .$$

On a par conséquent :

$$\boxed{a_\varepsilon(E) = (1 + \pi^2 \langle E | K | E \rangle^2)^{-1/2} \left(\frac{PP}{E-\varepsilon} \langle \varepsilon | K | E \rangle + \delta(E - \varepsilon) \right)} \qquad (6)$$

Le développement de la fonction d'onde exacte $|\Psi_E)$ fait apparaître tous les états du spectre continu $|\varphi_\varepsilon\rangle$. L'amplitude associée à l'état non perturbé de même énergie $|\varphi_E\rangle$ est directement liée à la valeur de l'élément de matrice K , diagonal en énergie. A cause de cette interaction effective, le poids de l'état $|\varphi_E\rangle$ dans la fonction d'onde exacte $|\Psi_E)$ diminue, cette diminution étant d'autant plus importante que le couplage est plus intense. Le poids d'un état $|\varphi_\varepsilon\rangle$ non résonnant est proportionnel au rapport $\frac{\langle \varepsilon | K | E \rangle}{E - \varepsilon}$, résultat tout à fait analogue à celui obtenu dans un calcul au premier ordre de perturbation pour un état discret non dégénéré.

L'élément de matrice $\langle \varepsilon | K | E \rangle$ est donné par la relation (5). On peut le calculer par itération ; on l'obtient alors sous la forme d'une série semblable à un développement de Born [7] :

$$\langle\varepsilon|K|E\rangle = \tilde{V}_{\varepsilon E} + PP\int d\varepsilon'\ \tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}\frac{\tilde{V}_{\varepsilon' E}}{E-\varepsilon'} + PP\int d\varepsilon'\ d\varepsilon''\ \tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}\frac{\tilde{V}_{\varepsilon'\varepsilon''}}{E-\varepsilon'}\frac{\tilde{V}_{\varepsilon'' E}}{E-\varepsilon''}$$

$$+ \ldots$$

On peut aussi utiliser une méthode numérique du type de Fredholm [43] qui transforme l'équation intégrale en un système d'équations du premier degré couplées. Il convient alors :

1. de borner le spectre des valeurs de l'énergie. Ceci suppose que l'interaction $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ considérée comme une fonction de ε' décroît suffisamment rapidement vers 0 au-delà de ces bornes ;

2. de choisir une grille de points, séparés deux à deux par un intervalle $\Delta\varepsilon$ constant ;

3. de calculer sur cette grille les éléments de matrice $\tilde{V}_{\varepsilon_i\varepsilon_j}$. Si on suppose que $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ et $\langle\varepsilon'|K|E\rangle$ sont de variation suffisamment lente, on peut choisir l'intervalle $\Delta\varepsilon$ de sorte que sur l'intervalle $[\varepsilon_i, \varepsilon_{i+1}]$ ces deux fonctions soient bien représentées par leur développement limité à l'ordre zéro :

$$\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'} \simeq \tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon_i} \quad \text{et} \quad \langle\varepsilon'|K|E\rangle \sim \langle\varepsilon_i|K|E\rangle \quad .$$

Dans ces conditions

$$\langle\varepsilon_j|K|E\rangle = \tilde{V}_{\varepsilon_j E} + \sum_i PP\int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_i+\Delta\varepsilon} d\varepsilon'\ \frac{V_{\varepsilon_j\varepsilon'}}{E-\varepsilon'}\langle\varepsilon'|K|E\rangle$$

$$= \tilde{V}_{\varepsilon_j E} + \sum_i \frac{\tilde{V}_{\varepsilon_j\varepsilon_i}\Delta\varepsilon}{E-\varepsilon_i}\langle\varepsilon_i|K|E\rangle \quad \text{si} \quad E \neq \varepsilon_i \quad .$$

Si $E = \varepsilon_k$ il suffit de sommer sur $i \neq k$.

En posant $A_{ji} = \delta_{ji} - \frac{\tilde{V}_{\varepsilon_j\varepsilon_i}}{E-\varepsilon_i}\Delta\varepsilon$, on obtient les éléments de matrice

cherchés en résolvant le système de N équations à N inconnues

$$\sum_j A_{ji} \langle \varepsilon_j | K | E \rangle = \tilde{V}_{\varepsilon_j E}$$

soit $$\langle \varepsilon_j | K | E \rangle = \sum_i (A^{-1})_{ji} \tilde{V}_{\varepsilon_i E} \quad .$$

Il est possible d'améliorer le calcul de l'intégrale en développant $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ au deuxième ordre, ainsi que $\langle \varepsilon' | K | E \rangle$ [44] sous la forme

$$\langle \varepsilon'' | K | E \rangle = \langle \varepsilon_i | K | E \rangle + (\varepsilon - \varepsilon_i) \left(\frac{\langle \varepsilon_{i+1} | K | E \rangle - \langle \varepsilon_i | K | \varepsilon \rangle}{\Delta\varepsilon} \right)$$

$$+ \frac{1}{2} (\varepsilon - \varepsilon_i)^2 \left(\frac{\langle \varepsilon_{i+1} | K | E \rangle + \langle \varepsilon_{i-1} | K | E \rangle - 2\langle \varepsilon_i | K | E \rangle}{\Delta\varepsilon^2} \right)$$

et en évaluant les intégrales $PP \int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_i + \Delta\varepsilon} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_i)^n}{E - \varepsilon'} d\varepsilon'$. On obtient alors un système d'équations couplées où seuls les coefficients A_{ji} ont été modifiés.

En conclusion il est possible de déterminer un état propre $|\Psi_E)$ de Q H Q sous forme d'un développement en fonction des états propres $|\varphi_\varepsilon\rangle$ de H_0 supposés connus

$$|\Psi_E) = \frac{1}{(1 + \pi^2 \langle E | K | E \rangle)^{1/2}} \left(|\varphi_E\rangle + PP \int d\varepsilon \, \frac{\langle \varepsilon | K | E \rangle}{E - \varepsilon} |\varphi_\varepsilon\rangle \right)$$

où les éléments de matrice de l'opérateur K sont donnés par la relation (5).

La construction de l'état propre $|\Psi_E)$ est spécialement simple dans le cas particulier où $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ se factorise sous la forme

$$\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'} = v(\varepsilon) \cdot v(\varepsilon')$$

alors $\langle\varepsilon|K|E\rangle$ se factorise sous la forme $v(\varepsilon)\cdot W(E)$ où

$$W(E) = PP\int d\varepsilon' \frac{\langle\varepsilon'|K|E\rangle}{E-\varepsilon'} v(\varepsilon') + v(E)$$

Il en résulte que $PP\int d\varepsilon \frac{\langle\varepsilon|K|E\rangle}{E-\varepsilon} v(\varepsilon) = W(E)\cdot PP\int d\varepsilon \frac{v^2(\varepsilon)}{E-\varepsilon} = W(E) - v(E)$

soit $W(E) = \frac{v(E)}{1-F(E)}$ avec $F(E) = PP\int d\varepsilon \frac{v^2(\varepsilon)}{E-\varepsilon}$

et donc les expressions

$$\langle\varepsilon|K|E\rangle = \frac{v(\varepsilon)\cdot v(E)}{1-F(E)}$$

$$a_\varepsilon(E) = \frac{1}{\{[1-F(E)]^2 + \pi^2 v^4(E)\}^{1/2}} \left\{(1-F(E))\ \delta(E-\varepsilon) + v(E)\ \frac{PP}{E-\varepsilon} v(\varepsilon)\right\} .$$

Les éléments de matrice de l'interaction résiduelle V sont par exemple factorisables lorsque V est une interaction à courte portée ; dans ce cas, les éléments de matrice $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ sont directement proportionnels à l'amplitude de probabilité de trouver le système au voisinage de l'origine des coordonnées dans l'état décrit par les fonctions d'onde $|\varphi_\varepsilon\rangle$ et $|\varphi_{\varepsilon'}\rangle$. La fonction $v^2(\varepsilon)$ représente alors la densité d'états d'énergie ε dans le continuum non perturbé. Lorsque $\tilde{V}_{\varepsilon\varepsilon'}$ se factorise, on peut déterminer les éléments de matrice $\langle\varepsilon|K|E\rangle$, donc les fonctions d'onde, directement et exactement sans avoir à résoudre un système intégral inhomogène.

Dans l'étude des problèmes de diffusion, pour calculer la section efficace il faut déterminer la forme asymptotique de l'onde stationnaire de diffusion $|\Psi_E)$, état propre de $\tilde{H}$. L'effet du potentiel diffuseur V consiste en un déphasage entre l'onde stationnaire de diffusion et

l'onde entrante $|\varphi_E\rangle$, état propre de $Q\,H_0\,Q$ [8]. La forme asymptotique de $|\varphi_E\rangle$ est étroitement liée à la forme asymptotique de l'hamiltonien H_0 . Dans le cas où H_0 correspond à un mouvement dans un potentiel central tendant asymptotiquement vers zéro plus vite que $1/r$, le spectre de H_0 est un spectre continu pour des énergies positives et en coordonnées sphériques chaque onde partielle a pour forme asymptotique [8] :

$$|\varphi_E(r)\rangle \sim \frac{1}{r}\sin(kr+\delta) \quad \text{où} \quad k = \sqrt{2E} \ .$$

Si on étudie la diffusion par un potentiel central $V(r)$ tendant vers zéro plus vite que $1/r$, on a :

$$PP\int \frac{\langle E'|K|E\rangle}{E-E'}\,|\varphi_{E'}(r)\rangle\,dE' \sim -\frac{1}{r}\,\pi\,\langle E|K|E\rangle\cos(kr+\delta)$$

quand $r \to \infty$.

La forme asymptotique de $\Psi_E(r)$ est alors

$$|\Psi_E(r)) \underset{r\to\infty}{\sim} \frac{1}{r\cos\Delta_E}\sin(kr+\delta+\Delta_E) \quad \text{avec}$$

$$\operatorname{tg}\Delta_E = -\pi\,\langle E|K|E\rangle \ .$$

<u>Le déphasage</u> introduit par la perturbation V <u>est directement lié aux éléments de la matrice de réaction diagonaux en énergie</u>. Il existe une relation générale entre le déphasage Δ_E introduit par la perturbation V dans la fonction d'onde perturbée et le poids $|c(E)|^2$ de l'état non perturbé $|\varphi_E\rangle$ dans cette même fonction d'onde

$$|c(E)|^2 = \cos^2\Delta_E \ .$$

2.1.2 Méthode de la résolvante : matrice de transition et matrice de diffusion.

En théorie de la diffusion, il est facile de construire les états $|\Psi_E^{\pm})$, états propres de $\tilde{H} = Q\,H\,Q$. Ces états sont définis par (Eq. I-1-8) :

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + G_0^{\pm}(E)\,\tilde{V}\,|\Psi_E^{\pm})$$

$$= |\varphi_E\rangle + G^{\pm}(E)\,\tilde{V}\,|\varphi_E\rangle$$

avec ici $G_0^{\pm}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E \pm i\varepsilon - \tilde{H}_0}$, $G^{\pm}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E \pm i\varepsilon - \tilde{H}}$.

L'ensemble des états $|\Psi_E^{+})$ et l'ensemble des états $|\Psi_E^{-})$ pris séparément forment deux ensembles orthonormés.

L'étude du produit scalaire $(\Psi_E^{-}, |\Psi_E^{+})$ conduit à introduire deux matrices définies dans le sous-espace engendré par le projecteur Q , la matrice de transition R et la matrice de collision S .

Par définition $\langle\varphi_E, |R|\varphi_E\rangle = \langle\varphi_E, |\tilde{V}|\Psi_E^{+})$ (7a)

et $\langle\varphi_E, |S|\varphi_E\rangle = (\Psi_E^{-}, |\Psi_E^{+})$. (7b)

D'après la définition de $|\Psi_E^{\pm})$

$$\langle\varphi_E, |S|\varphi_E\rangle = \delta(E-E') - 2i\pi\,\delta(E-E')\,\langle\varphi_E, |R|\varphi_E\rangle \qquad (7c)$$

et

$$R_{E'E} = \langle\varphi_E, |R|\varphi_E\rangle = \langle\varphi_E, |\tilde{V}|\varphi_E\rangle + \langle\varphi_E, |\tilde{V}\,G_0^{+}(E)\,\tilde{V}|\Psi_E^{+})$$

$$= \langle\varphi_E, |\tilde{V}|\varphi_E\rangle + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int d\bar{E}\, \frac{1}{E + i\varepsilon - \bar{E}}\, \langle\varphi_E, |\tilde{V}|\varphi_{\bar{E}}\rangle\langle\varphi_{\bar{E}}|\tilde{V}|\Psi_E^{+})$$

ou $$R_{E'E} = \tilde{V}_{E'E} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int dE \, \frac{1}{E + i\varepsilon - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \, R_{\bar{E}E}$$

$$R_{E'E} = \tilde{V}_{E'E} + PP \int d\bar{E} \, \frac{1}{E - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \cdot R_{\bar{E}E} - i\pi \, \tilde{V}_{E'E} \, R_{EE} \quad . \qquad (7d)$$

Cette relation doit être comparée à la relation de définition de la matrice de réaction K . Elles diffèrent par la présence dans la dernière relation du terme en $-i\pi \, \tilde{V}_{E'E} \, R_{EE}$. Les deux matrices R (de transition) et K sont donc distinctes. Elles sont néanmoins reliées entre elles. En effet on peut écrire :

$$K_{E'E} = \tilde{V}_{E'E} + PP \int d\bar{E} \, \frac{1}{E - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \cdot K_{\bar{E}E}$$

ou $$K_{E'E} = \tilde{V}_{E'E} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int d\bar{E} \, \frac{1}{E + i\varepsilon - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \cdot K_{\bar{E}E} + i\pi \, \tilde{V}_{E'E} \cdot K_{EE}$$

$$K_{E'E} = \tilde{V}_{E'E} \cdot (1 + i\pi K_{EE}) + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int d\bar{E} \, \frac{1}{E + i\varepsilon - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \cdot K_{\bar{E}E}$$

par conséquent l'élément de matrice $\dfrac{K_{E'E}}{(1 + i\pi K_{EE})}$ vérifie

$$\frac{K_{E'E}}{(1 + i\pi K_{EE})} = \tilde{V}_{E'E} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int d\bar{E} \, \frac{1}{E + i\varepsilon - \bar{E}} \, \tilde{V}_{E'\bar{E}} \cdot \frac{K_{\bar{E}E}}{(1 + i\pi K_{EE})}$$

qui est la même équation intégrale que celle qui définit $R_{E'E}$. Ces deux éléments de matrice ont donc le même développement en série (qui converge dans les mêmes conditions). Ils sont donc égaux

$$R_{E'E} = \frac{K_{E'E}}{1 + i\pi K_{EE}} \qquad \text{ou}$$

$$\boxed{\langle \varphi_{E'} | R | \varphi_E \rangle = \left(\frac{1}{1 + i\pi \langle E | K | E \rangle} \right) \langle \varphi_{E'} | K | \varphi_E \rangle} \qquad (8)$$

Il en résulte que

$$|\Psi_E^+) = |\varphi_E\rangle + \int G_0^+(E)|\varphi_{E'}\rangle\langle\varphi_{E'}|\tilde{V}|\Psi_E^+)\, dE'$$

$$= |\varphi_E\rangle + \lim_{\varepsilon\to 0_+} \int \frac{1}{E+i\varepsilon-E'}\, R_{E'E}\, dE'\, |\varphi_{E'}\rangle$$

ou encore

$$|\Psi_E^+) = |\varphi_E\rangle + \lim_{\varepsilon\to 0_+} \int \frac{1}{E+i\varepsilon-E'}\, \frac{1}{(1+i\pi K_{EE})}\, K_{E'E}\, |\varphi_{E'}\rangle\, dE'$$

$$= |\varphi_E\rangle - \frac{i\pi K_{EE}}{1+i\pi K_{EE}}\, |\varphi_E\rangle + PP\int \frac{1}{E-E'}\cdot\frac{1}{(1+i\pi K_{EE})}\, K_{E'E}\, |\varphi_{E'}\rangle\, dE'$$

$$|\Psi_E^+) = \left(\frac{1}{1+i\pi K_{EE}}\right)\left(|\varphi_E\rangle + PP\int dE'\, \frac{K_{E'E}}{E-E'}\, |\varphi_{E'}\rangle\right)$$

et évidemment

$$|\Psi_E^-) = \left(\frac{1}{1-i\pi K_{EE}}\right)\left(|\varphi_E\rangle + PP\int \frac{K_{E'E}}{E-E'}\, |\varphi_{E'}\rangle\, dE'\right)$$

où $K_{E'E}$ est donnée par la relation I-1 (5).

Les états de diffusion $|\Psi_E^{\pm})$ sont donc identiques à l'état stationnaire du formalisme de Fano $|\Psi_E\rangle$ à un facteur de phase $e^{\pm i\Delta_E}$ près, où Δ_E donné par $\operatorname{tg}\Delta_E = -\pi K_{EE}$ est le déphasage défini au paragraphe précédent.

Les éléments de la matrice de diffusion S s'expriment simplement en fonction de ceux de la matrice de réaction K :

$$\langle\varphi_{E'}|S|\varphi_E\rangle = \delta(E-E')\left(1-2i\pi\,\frac{\langle\varphi_{E'}|K|\varphi_E\rangle}{1+i\pi K_{EE}}\right)$$

soit :

$$\boxed{\langle \varphi_{E'} | S | \varphi_E \rangle = \delta(E-E') \frac{1 - i\pi K_{EE}}{1 + i\pi K_{EE}} = \delta(E-E') \exp(2i \Delta_E)} \quad . \qquad (9)$$

Les deux méthodes, méthode de Fano et méthode de la résolvante, sont donc totalement équivalentes et permettent de déterminer les fonctions d'onde exactes du système total décrit par l'hamiltonien H . Ce problème nécessite le calcul de tous les éléments de la matrice de réaction K , ou de la matrice de réaction R (c'est-à-dire des éléments diagonaux ou non diagonaux en énergie) par résolution d'une équation intégrale inhomogène (Eq. (5) ou Eq. (7d)). En revanche, la détermination des propriétés asymptotiques de ces fonctions d'onde, c'est-à-dire du déphasage Δ_E , ou l'étude des problèmes de diffusion, c'est-à-dire de la matrice S , nécessite uniquement le calcul des éléments de matrice diagonaux en énergie.

2.2 Cas où il y a M continuums en interaction.

Considérons maintenant le cas où il y a plusieurs continuums dont les états sont notés $|\varphi_E^\alpha\rangle$ ou $|\alpha E\rangle$, α indiquant un des M continuums. Ces états sont états propres de $\tilde{H}_0$ et sont normalisés

$$\tilde{H}_0 |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle = \varepsilon |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle \qquad \langle \varphi_\varepsilon^\alpha | \varphi_{\varepsilon'}^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}\, \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad .$$

2.2.1 Formalisme de Fano.

2.2.1.a Définition générale de la matrice de réaction K .

Fano et Prats [41] ont montré qu'il est possible de construire des états propres de $Q H Q$, dans le cas du couplage de M continuums .

Un état propre de $Q\,H\,Q$ peut être développé sur la base des états propres de $Q\,H_0\,Q$

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_{\alpha=1}^{M} \int a_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)\ |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle\ d\varepsilon$$

où λ permet de distinguer les M états dégénérés d'énergie E. La condition $Q\,H\,Q\,|\Psi_E^\lambda) = E\,|\Psi_E^\lambda)$ impose la relation

$$(E-\varepsilon)\ a_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) = \sum_{\beta=1}^{M} \int d\varepsilon'\ a_{\varepsilon'}^{\beta\lambda}(E)\ \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta\varepsilon'\rangle \quad .$$

Pour éliminer la singularité de $a_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)$ en $\varepsilon = E$ on effectue le changement de variable suivant :

$$\boxed{a_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) = PP\,\frac{1}{E-\varepsilon}\,A_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) + \delta(\varepsilon-E)\ c_E^{\alpha\lambda}}$$

où $c_E^{\alpha\lambda}$ apparaît comme une constante d'intégration - le produit $(E-\varepsilon)\ a_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)$ étant indépendant de $c_E^{\alpha\lambda}$. Les nouvelles variables $A_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)$ vérifient l'équation linéaire inhomogène :

$$A_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) = \sum_{\beta=1}^{M} PP \int \frac{d\varepsilon'}{E-\varepsilon'}\ A_{\varepsilon'}^{\beta\lambda}(E)\ \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta\varepsilon'\rangle + \sum_{\beta=1}^{M} \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle\ c_E^{\alpha\lambda}$$

ce qui permet d'écrire $A_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)$ sous la forme d'une combinaison linéaire des constantes d'intégration $c_E^{\alpha\lambda}$.

On peut donc poser

$$A_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) = \sum_{\beta=1}^{M} \langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle\ c_E^{\beta\lambda}$$

si bien que l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda} \left[\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle - \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle - \sum_{\gamma=1}^{M} PP \int \frac{d\varepsilon'}{E-\varepsilon'} \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\gamma\varepsilon'\rangle\langle\gamma\varepsilon'|K|\beta E\rangle\right] = 0 \ .$$

Les constantes $c_E^{\beta\lambda}$ sont donc solutions d'un système d'équations linéaires homogènes, qui est vérifié quelles que soient les valeurs des constantes $c_E^{\beta\lambda}$ si chaque coefficient de ce système est nul ; les éléments de la matrice K sont donc solutions de l'équation inhomogène intégrale

$$\boxed{\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle = \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle + \sum_{\gamma=1}^{M} PP\int d\varepsilon' \ \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\gamma\varepsilon'\rangle \frac{1}{E-\varepsilon'} \langle\gamma\varepsilon'|K|\beta E\rangle} \qquad (10)$$

qui généralise la relation (5) du paragraphe précédent.

La matrice de réaction K, représente une interaction effective reliant deux états quelconques du spectre continu $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$ et $|\varphi_E^\beta\rangle$. Ces états sont couplés directement par l'interaction $\tilde{V}$ et indirectement par l'intermédiaire de tous les états du continuum non résonnants. Ces éléments de matrice sont réels si on impose aux éléments de matrice de $\tilde{V}$ d'être réels par un choix approprié des phases des fonctions d'onde de H_0. Les éléments de la matrice de réaction sont calculés numériquement : la singularité qui apparaît dans l'intégrale ne pose pas de problème puisqu'il s'agit d'une valeur principale. L'équation intégrale est transformée en un système d'équations linéaires suivant la méthode du §.2.1.1 .

Dans le cas où $\tilde{V}$ est une perturbation faible, les éléments de matrice sans dimension $\langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle$ sont très petits devant l'unité et on peut résoudre l'équation (10) par itération. Au premier ordre on pose

$$\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle \simeq \langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle \quad .$$

2.2.1.b Etats propres de $\tilde{H}$.

L'équation (10) est équivalente à l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien du système total. Par contre elle ne permet pas de calculer les constantes $c_E^{\alpha\lambda}$, donc de déterminer totalement les états propres $|\Psi_E^\lambda)$. Ceci provient du fait que cette détermination n'est pas unique, puisque les fonctions propres correspondant à une énergie déterminée sont M fois dégénérées. Ces constantes peuvent être calculées, en imposant aux fonctions d'onde $|\Psi_E^\lambda)$ de satisfaire à des conditions particulières caractéristiques du problème étudié.

Par exemple on peut imposer aux états propres $|\Psi_E^\lambda)$ d'avoir une forme asymptotique bien déterminée. En effet les constantes $c_E^{\alpha\lambda}$ sont directement liées aux déphasages $\delta_\alpha^\lambda(E)$ introduits dans les fonctions d'onde par l'interaction $\tilde{V}$ comme le montre l'équation (11) ci-dessous.

Dans le cas d'un potentiel central tendant asymptotiquement vers zéro plus vite que $\frac{1}{r}$, la forme asymptotique des états propres de H_0 est

$$|\varphi_E^\alpha\rangle \xrightarrow[r\to\infty]{} A_\alpha \frac{1}{r} \sin(k_E \cdot r + \varphi_\alpha) \qquad \text{où} \qquad k_E = \sqrt{2E} \qquad E > 0$$

si bien que

$$|\Psi_E^\lambda) \xrightarrow[r\to\infty]{} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{A_\alpha}{r} \left(c_E^{\alpha\lambda} \sin(k_E \cdot r + \varphi_\alpha) - \pi \cos(k_E \cdot r + \varphi_\alpha) \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda} \langle \alpha E|K|\beta E\rangle\right)$$

il apparaît donc dans chaque voie α du développement de l'état propre $|\Psi_E^\lambda)$ un déphasage $\delta_\alpha^\lambda(E)$ dépendant de la voie considérée et vérifiant la relation

$$c_E^{\alpha\lambda} \operatorname{tg} \delta_\alpha^\lambda(E) = -\pi \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda} \langle \alpha E|K|\beta E\rangle \qquad (11a)$$

Ce système d'équations linéaires permet de relier les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ apparaissant dans le développement des fonctions d'onde, aux déphasages $\delta_\alpha^\lambda(E)$ observés dans chacune des voies. Le choix des conditions physiques du problème permet de connaître ces déphasages.

Dans l'étude des problèmes de diffusion, on écrit la forme asymptotique $|\Psi_E^\lambda)$ comme une combinaison d'ondes entrantes $e^{i(k_E r+\varphi_\alpha)}$ et d'ondes sortantes $e^{-i(k_E r+\varphi_\alpha)}$. Les états propres $|\Psi_E^\lambda)$ sont alors choisis comme représentant une onde entrante dans la voie $\alpha=\lambda$ superposée à des ondes sortantes dans les voies $\alpha\neq\lambda$; ceci revient à imposer la condition $\operatorname{tg}\delta_\alpha^\lambda(E) = -i$ pour $\alpha\neq\lambda$. Le déphasage dans la voie $\delta_\lambda^\lambda(E)$ est déterminé en imposant au système linéaire homogène (11a) d'avoir une solution non triviale : $c_E^{\alpha\lambda}\neq 0$. Les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ sont alors solution des $(M-1)$ équations indépendantes du système linéaire homogène (11) et sont connus à un facteur de norme près.

La condition d'orthogonalisation des états propres de H est donnée par le relation [8] qui généralise la relation de l'appendice A .

$$(\Psi_E^\lambda|\Psi_{E'}^\mu) = \delta(E-E')\sum_{\alpha=1}^{M}\left(c_E^{\alpha\lambda *}c_E^{\alpha\mu}+\pi^2\sum_{\beta,\gamma=1}^{M}c_E^{\beta\lambda *}c_E^{\gamma\mu}\,\langle\alpha E|K|\beta E\rangle\langle\alpha E|K|\gamma E\rangle\right)$$

$$= \delta_{\lambda\mu}\,\delta(E-E') \qquad (12a)$$

Comme dans tout problème ne faisant intervenir que la forme asymptotique des fonctions d'onde, seuls les éléments de matrice diagonaux en énergie figurent dans cette expression.

En utilisant la propriété d'hermiticité de la matrice K démontrée dans

l'Appendice B on peut montrer facilement que

$$(\Psi_E^\lambda | \Psi_{E'}^\mu) = \delta(E-E') \sum_{\alpha=1}^{M} (c_E^{\alpha\lambda} + i\pi \sum_{\beta=1}^{M} \langle \alpha E|K|\beta E\rangle\ c_E^{\beta\lambda})^* (c_E^{\alpha\mu} + i\pi \sum_{\gamma=1}^{M} \langle \alpha E|K|\gamma E\rangle\ c_E^{\gamma\mu})$$

c'est-à-dire, en utilisant la relation (11)

$$(\Psi_E^\lambda | \Psi_{E'}^\mu) = \delta(E-E') \sum_{\alpha=1}^{M} c_E^{\alpha\lambda *} (1 - i\ \mathrm{tg}\ \delta_\alpha^\lambda(E))^* (1 - i\ \mathrm{tg}\ \delta_\alpha^\mu(E))\ c_E^{\alpha\mu}$$

$$= \delta_{\lambda\mu}\ \delta(E-E') \ .$$

La condition d'orthogonalité peut donc s'écrire :

$$\sum_{\alpha=1}^{M} c_E^{\alpha\lambda *} (1 - i\ \mathrm{tg}\ \delta_\alpha^\lambda(E))^* (1 - i\ \mathrm{tg}\ \delta_\alpha^\mu(E))\ c_E^{\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu} \qquad (12b)$$

On constate alors que les M états propres de H d'énergie E correspondant aux M ondes entrantes dans une voie déterminée sont orthogonaux entre eux et que $c_E^{\lambda\lambda}$ est donné par $c_E^{\lambda\lambda} = \dfrac{1}{1 - i\ \mathrm{tg}\ \delta_\lambda^\lambda(E)}$ (13) .

Les autres coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ sont alors solutions des M-1 équations linéaires dérivées du système (11a) où on ne garde que $\alpha \neq \lambda$, soit

$$-\ i\ c_E^{\alpha\lambda} = -\ \pi \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda} \langle \alpha E|K|\beta E\rangle \quad . \qquad (11b)$$

Les $c_E^{\alpha\lambda}$ sont alors calculés de façon unique en fonction de $c_E^{\lambda\lambda}$. Les fonctions propres ainsi construites sont orthogonales et normalisées.

Il est possible de choisir différemment les conditions aux limites. Dans les problèmes au cours desquels une particule est libérée du système (photoionisation, photodétachement, photofragmentation moléculaire), il est préférable de spécifier dans quelle voie la particule est libérée [45]. On choisit alors comme conditions aux limites que la forme asymptotique $|\Psi_E^\lambda)$ soit formée d'une onde sortante dans une voie déterminée

et d'une combinaison linéaire d'ondes entrantes. On impose alors $tg\ \delta_\alpha^\lambda(E) = +i$ pour $\alpha \neq \lambda$ et le système est résolu de la même manière que précédemment en remplaçant, dans les équations 12b, 13 et 11b, $-i$ par i. Lin [10] a calculé ainsi les variations de la section efficace partielle de photoionisation dans une voie au voisinage d'un seuil. Cette section efficace partielle est proportionnelle au carré de l'élément de matrice de transition dipolaire entre l'état fondamental et l'état $|\Psi_E^\lambda)$ associé à la voie choisie.

Il est également possible de construire les états propres $|\Psi_E^\lambda)$ à partir des vecteurs propres de la matrice $K(E)$, restriction de la matrice K à ses seuls éléments diagonaux en énergie. Soit $|\varphi_E^\lambda\rangle = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} |\varphi_E^\alpha\rangle$ le vecteur propre normalisé associé à la valeur propre $K_\lambda(E)$. Si on impose aux constantes $c_E^{\alpha\lambda}$ d'être égales à $c_E^{\alpha\lambda} = N_\lambda(E)\ d_E^{\alpha\lambda}$, on obtient :

$$\sum_{\beta=1}^{M} \langle \alpha E|K|\beta E\rangle\ c_E^{\beta\lambda} = K_\lambda(E)\ c_E^{\alpha\lambda} \quad .$$

L'opérateur $K(E)$ étant hermitique (voir Appendice B), les vecteurs propres $|\varphi_E^\lambda\rangle$ forment une base orthonormée et la matrice de changement de base $|\varphi_E^\alpha\rangle \rightarrow |\varphi_E^\lambda\rangle$ est unitaire. Dans ce cas

$$\sum_{\alpha=1}^{M} c_E^{\alpha\lambda *} c_E^{\alpha\mu} = N_\lambda^2(E)\ \delta_{\lambda\mu} \ ,$$

si bien que la condition d'orthogonalisation (12a) permet de déterminer $N_\lambda(E)$:

$$N_\lambda^2(E) \times [1 + \pi^2\ K_\lambda^2(E)] = 1 \ .$$

Les états propres de H normalisés ont alors pour expression :

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_{\alpha=1}^{M} [c_E^{\alpha\lambda} \, |\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda} \, PP \int \frac{d\varepsilon \langle \alpha\varepsilon | K | \beta E\rangle}{E - \varepsilon} \, |\varphi_E^\alpha\rangle]$$

soit

$$|\Psi_E^\lambda) = N_\lambda(E) \, [\, |\varphi_E^\lambda\rangle + \sum_{\alpha,\beta=1}^{M} PP \int \frac{d\varepsilon \langle \alpha\varepsilon | K | \beta E\rangle}{E - \varepsilon} \, d_E^{\beta\lambda} \, |\varphi_E^\alpha\rangle \,] \quad .$$

Remarquons que dans cette expression on ne peut simplifier la sommation sur β , $d_E^{\beta\lambda}$ n'étant pas associé à un vecteur propre de la matrice $\langle \alpha\varepsilon | K | \beta E\rangle$ non diagonale en énergie. La détermination de $|\Psi_E^\lambda)$ nécessite au préalable le calcul des éléments de la matrice K non diagonaux en énergie.

La forme asymptotique des états propres $|\Psi_E^\lambda)$ ainsi déterminés est particulièrement simple ; les déphasages $\delta_\alpha^\lambda(E)$ introduits par l'interaction $\tilde{V}$ dans les différentes voies sont tous égaux et donnés par (Eq. 11)

$$tg \, \delta_\alpha^\lambda(E) = tg \, \Delta^\lambda(E) = -\pi \, K_\lambda(E) \quad . \qquad (14)$$

Pour les états propres $|\Psi_E^\lambda)$ associés aux vecteurs propres de la matrice $K(E)$, on retrouve deux propriétés obtenues dans l'étude de la perturbation d'un seul continuum :

- le poids de l'état non perturbé $|\varphi_E^\lambda\rangle$ dans la fonction d'onde de l'état perturbé $|\Psi_E^\lambda)$ est divisé par le facteur

$$\frac{1}{1 + \pi^2 \, K_\lambda^2(E)} = N_\lambda^2(E) \quad ;$$

- ce poids $N_\lambda^2(E)$ est relié au déphasage $\Delta_\lambda(E)$ observé dans toutes les voies de l'état propre $|\Psi_E^\lambda)$ par la relation

$$N_\lambda^2(E) = \cos^2 \Delta_\lambda(E) \quad .$$

2.2.2 Méthode de la résolvante.

2.2.2.a Etats propres de diffusion.

Dans le formalisme de la résolvante, on peut écrire les états propres de H sous la forme (Eq. I.1.8)

$$|\Psi_E^{\pm}) = G_0^{\pm}(E)\ \tilde{V}|\Psi_E^{\pm}) + |\Phi_E\rangle$$

où $|\Phi_E\rangle$ est une solution quelconque de l'équation $(E-\tilde{H}_0)|\Phi_E\rangle = 0$. Les états d'énergie E présentant une dégénérescence d'ordre M, on peut construire M états propres de H indépendants, chacun de ces états propres $|\Psi_E^{a\pm})$ étant associé à la solution particulière $|\Phi_E^a\rangle$ de l'équation homogène. On peut montrer que le produit scalaire

$$(\Psi_E^{a\pm}|\Psi_{E'}^{b\pm}) = \langle\Phi_E^a|\Phi_{E'}^b\rangle = \delta(E-E')\ \langle\Phi_E^a|\Phi_E^b\rangle \quad .$$

On peut choisir les solutions particulières $|\Phi_E^a\rangle$ comme étant égales à $|\varphi_E^{\alpha}\rangle$; dans ce cas les états propres $|\Psi_E^{\alpha\pm})$ vérifient la condition d'orthogonalité

$$(\Psi_E^{\alpha+}|\Psi_{E'}^{\beta+}) = (\Psi_E^{\alpha-}|\Psi_{E'}^{\beta-}) = \delta_{\alpha\beta}\ \delta(E-E') \quad .$$

On peut également définir des états propres de l'hamiltonien H, en utilisant les états propres de H_0 $|\varphi_E^{\lambda}\rangle$, qui sont également vecteurs propres de la matrice $K(E)$ associés aux valeurs propres $K_\lambda(E)$

$$|\Psi_E^{\lambda\pm}) = |\varphi_E^{\lambda}\rangle + G_0^{\pm}(E)\ \tilde{V}|\Psi_E^{\lambda\pm})$$

ou

$$|\Psi_E^{\lambda\pm}) = |\varphi_E^{\lambda}\rangle + G^{\pm}(E)\ \tilde{V}|\varphi_E^{\lambda}\rangle \quad .$$

Ces états propres $|\Psi_E^{\lambda\pm})$ sont reliés aux états propres $|\Psi_E^{\alpha\pm})$ par la

relation :

$$|\Psi_E^{\lambda\pm}) = \sum_{\alpha=1}^{M} d_E^{\alpha\lambda} \, |\Psi_E^{\alpha\pm})$$

$d_E^{\alpha\lambda}$ désignant les composantes du vecteur propre de la matrice $K(E)$ associé à la valeur propre $K_\lambda(E)$.

2.2.2.b Matrice de transition R .

Les états de diffusion s'expriment simplement à l'aide de la matrice de transition R définie par la relation

$$\langle\varphi_{E'}^{\alpha}|R|\varphi_E^{\beta}\rangle = \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\tilde{V}|\Psi_E^{\beta+}) \quad . \tag{15}$$

On peut alors écrire l'état de diffusion $|\Psi_E^{\alpha+})$ sous la forme :

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = |\varphi_E^{\alpha}\rangle + \lim_{\varepsilon\to 0_+} \sum_{\beta=1}^{M} \int \frac{dE'}{E-E'+i\,\varepsilon} \langle\beta E'|R|\alpha E\rangle \, |\varphi_{E'}^{\beta},\rangle \tag{16}$$

en utilisant la relation (Eq. I.1.8) et la relation de fermeture

$$1 = \sum_{\beta=1}^{M} \int dE' \; |\varphi_{E'}^{\beta},\rangle\langle\varphi_{E'}^{\beta},| \quad .$$

Les éléments de matrice de R s'écrivent alors en portant (16) dans (15)

$$\langle\alpha E'|R|\beta E\rangle = \langle\alpha E'|\tilde{V}|\beta E\rangle + \lim_{\varepsilon\to 0_+} \sum_{\gamma=1}^{M} d\bar{E} \, \frac{\langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma\bar{E}\rangle\langle\gamma\bar{E}|R|\beta E\rangle}{E-\bar{E}+i\,\varepsilon} \quad . \tag{17}$$

L'opérateur $R(E)$ diagonal en énergie peut être écrit sous la forme :

$$R(E) = \tilde{V} + \lim_{\varepsilon\to 0_+} \tilde{V} \frac{1}{E-\tilde{H}_0+i\,\varepsilon} R(E) = \tilde{V} + \tilde{V} \, G_0^+(E) \, R(E) \quad .$$

L'opérateur $R(E)$, à la différence de l'opérateur $K(E)$ n'est pas hermitique comme cela est montré dans l'Appendice B-2. Néanmoins la

matrice de réaction K introduite dans le formalisme de Fano, peut être reliée à la matrice de transition R apparaissant dans la méthode de la résolvante. On peut montrer que les éléments de ces matrices sont liés par les relations suivantes (cf. Appendice B-3)

$$\langle \alpha E' | R | \beta E \rangle - \langle \alpha E' | K | \beta E \rangle = -i\pi \sum_{\gamma=1}^{M} \langle \alpha E' | K | \gamma E \rangle \langle \gamma E | R | \beta E \rangle$$

$$= -i\pi \sum_{\gamma=1}^{M} \langle \alpha E' | R | \gamma E \rangle \langle \gamma E | K | \beta E \rangle \quad . \qquad (18)$$

En particulier, les opérateurs K(E) et R(E) définis pour une valeur de l'énergie E vérifient

$$K(E) = R(E) + i\pi R(E)\, \delta(E - H_0)\, K(E)$$

ou encore $$R(E) = K(E) - i\pi K(E)\, \delta(E - H_0)\, R(E) \quad .$$

D'après les égalités (17) et (18) on peut montrer que les opérateurs R(E) et K(E) commutent ; par conséquent R(E) et K(E) possèdent un ensemble commun de vecteurs propres ; il s'agit des vecteurs $|\varphi_E^\lambda\rangle$, vecteurs propres de l'opérateur hermitique K(E) .

Les valeurs propres des deux opérateurs K(E) et R(E) vérifient la relation déduite de l'équation (18)

$$R_\lambda(E) - K_\lambda(E) + i\pi R_\lambda(E)\, K_\lambda(E) = 0 \quad .$$

On peut maintenant relier les états de collision $|\Psi_E^{\lambda\pm})$ aux états stationnaires $|\Psi_E^\lambda)$ introduits dans le formalisme de Fano. Ces états s'expriment respectivement à l'aide de la matrice de transition R et de la matrice de réaction K . On démontre facilement (Appendice C) que

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \sqrt{\frac{1-i\pi K_\lambda(E)}{1+i\pi K_\lambda(E)}}\ |\Psi_E^{\lambda})$$

et bien sûr

$$|\Psi_E^{\lambda-}) = \sqrt{\frac{1+i\pi K_\lambda(E)}{1-i\pi K_\lambda(E)}}\ |\Psi_E^{\lambda}) \quad .$$

Les états de diffusion $|\Psi_E^{\lambda\pm})$ sont donc identiques à l'état de Fano $|\Psi_E^{\lambda})$ à un facteur de phase près $\exp(\pm i\,\Delta_\lambda(E))$ où $\Delta_\lambda(E)$ donné par $\mathrm{tg}\,\Delta_\lambda(E) = -\pi K_\lambda(E)$ est le déphasage introduit dans la voie λ par la perturbation $\tilde{V}$.

2.2.2.c Matrice de collision S .

Les états de diffusion $|\Psi_E^{\alpha-})$ et $|\Psi_E^{\alpha+})$ ne sont pas orthogonaux entre eux et on définit la matrice de collision par

$$\langle\varphi_{E'}^{\alpha}|S|\varphi_E^{\beta}\rangle = (\Psi_{E'}^{\alpha-}|\Psi_E^{\beta+})$$

c'est-à-dire en utilisant les définitions

$$|\Psi_E^{\beta+}) = |\varphi_E^{\beta}\rangle + G_0^+(E)\ \tilde{V}\ |\Psi_E^{\beta+})$$

et $$(\Psi_{E'}^{\alpha-}| = \langle\varphi_{E'}^{\alpha}| + \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\tilde{V}\ G^+(E')$$

l'élément de matrice de S s'écrit :

$$\langle\varphi_{E'}^{\alpha}|S|\varphi_E^{\beta}\rangle = \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\Psi_E^{\beta+}) + \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\tilde{V}\ G^+(E')|\Psi_E^{\beta+})$$

$$= \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\varphi_E^{\beta}\rangle + \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|G_0^+(E)\ \tilde{V}|\Psi_E^{\beta+}) + \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\tilde{V}\ G^+(E')|\Psi_E^{\beta+})$$

$$= \delta_{\alpha\beta}\ \delta(E-E') + \lim_{\varepsilon\to 0_+}\ \left(\frac{1}{E+i\varepsilon-E'} + \frac{1}{E'+i\,\varepsilon-E}\right)\ \langle\varphi_{E'}^{\alpha}|\tilde{V}|\Psi_E^{+\beta})$$

l'expression entre parenthèses s'exprime comme

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{-2i\varepsilon}{(E-E')^2+\varepsilon^2} = -2i\,\pi\,\delta(E-E') \quad .$$

On peut relier les éléments de matrice de S aux éléments de matrice de transition R par

$$\boxed{\langle \varphi^{\alpha}_{E'} | S | \varphi^{\beta}_{E} \rangle = \delta(E-E')\,(\delta_{\alpha\beta} - 2i\,\pi\,\langle \alpha E | R | \beta E \rangle)} \qquad (19)$$

Les éléments de matrice non nuls sont les éléments diagonaux en énergie. Ils ne font par conséquent intervenir que les éléments de la matrice de transition diagonaux en energie.

Si on utilise la base des $|\varphi^{\lambda}_{E}\rangle$, états propres de la matrice de réaction $K(E)$ et de la matrice de transition $R(E)$ on a :

$$\langle \varphi^{\lambda}_{E'} | S | \varphi^{\mu}_{E} \rangle = \delta(E-E')\,\delta_{\lambda\mu}\,(1-2i\,\pi R_{\lambda}(E)) \quad ,$$

soit encore

$$\boxed{\langle \varphi^{\lambda}_{E'} | S | \varphi^{\mu}_{E} \rangle = \delta_{\lambda\mu}\,\delta(E-E')\,\frac{1-i\,\pi\,K_{\lambda}(E)}{1+i\,\pi\,K_{\lambda}(E)} = \delta_{\lambda\mu}\,\delta(E-E')\,\exp[-2i\,\Delta_{\lambda}(E)]} \quad .$$

(20)

Les trois opérateurs $K(E)$, $R(E)$, $S(E)$, qui admettent un ensemble commun de vecteurs propres commutent. Les valeurs propres $S_{\lambda}(E)$, de la matrice de collision S , peuvent s'exprimer en fonction du déphasage $\Delta_{\lambda}(E)$ apparaissant dans toutes les voies de la fonction d'onde $|\Phi^{\lambda}_{E}\rangle$ et dû à la perturbation $\tilde{V}$.

2.2.3 Exemples : système de deux continuums couplés.

2.2.3.a) Cas où l'interaction se factorise.

Examinons le cas où deux continuums interagissent par un couplage $\tilde{V}$ dont les éléments de matrice se factorisent :

$$\langle \alpha E | \tilde{V} | \beta E' \rangle = v_\alpha(E) \cdot v_\beta(E') \ .$$

On peut alors calculer de façon analytique les éléments de la matrice K , sans avoir à résoudre l'équation intégrale inhomogène (10). En effet $\langle \alpha\varepsilon | K | \beta E \rangle$ se factorise $\langle \alpha\varepsilon | K | \beta E \rangle = v_\alpha(\varepsilon)\ W_\beta(E)$, où

$$W_\beta(E) = v_\beta(E) + \sum_{\gamma=1}^{2} PP \int d\varepsilon' \ \frac{v_\gamma(\varepsilon')}{E - \varepsilon'}\ v_\gamma(\varepsilon') \cdot W_\beta(E) \ .$$

En posant

$$F_\gamma(E) = PP \int d\varepsilon' \ \frac{v_\gamma^2(\varepsilon')}{E - \varepsilon'}$$

on obtient $$W_\beta(E) = \frac{v_\beta(E)}{1 - \sum_\gamma F_\gamma(E)} \qquad \gamma = 1,\ 2$$

soit $$(\alpha\varepsilon | K | \beta E) = \frac{v_\alpha(\varepsilon) \cdot v_\beta(E)}{1 - F_1(E) - F_2(E)} \ .$$

Pour des continuums plats et sans effets de bord, $v_\gamma(\varepsilon)$ ne dépend pas de ε . Dans ce cas, l'interaction effective $(\alpha\varepsilon | K | \beta E)$ couplant deux états du spectre continu, se réduit au seul terme de couplage direct $\langle \alpha\varepsilon | \tilde{V} | \beta E \rangle$. Cette propriété n'est pas vérifiée lorsque les continuums présentent une structure. L'amplitude du couplage entre un état d'énergie E et un état quelconque est alors divisée par la quantité $(1 - F_1(E) - F_2(E))$.

La matrice $K(E)$ s'écrit :

$$\frac{1}{1 - F_1(E) - F_2(E)} \begin{pmatrix} v_1^2 & v_1 v_2 \\ v_1 v_2 & v_2^2 \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad v_\alpha = v_\alpha(E) \quad ;$$

les valeurs propres de $K(E)$ sont $K_\lambda(E) = 0$ et $K_\mu(E) = \dfrac{v_1^2 + v_2^2}{1 - F_1 - F_2}$ correspondant aux états propres

$$|\lambda E\rangle = -\frac{v_2}{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}} |1\ E\rangle + \frac{v_1}{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}} |2\ E\rangle$$

$$|\mu E\rangle = \frac{v_1}{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}} |1\ E\rangle + \frac{v_2}{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}} |2\ E\rangle \quad .$$

Les états propres de $\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{V}$ peuvent être choisis de la façon suivante :

$$|\Psi_E^\lambda) = |\lambda E\rangle$$

et $$|\Psi_E^\mu) = N\mu(E) \left(|\mu E\rangle + \frac{\sqrt{v_1^2 + v_2^2}}{1 - F_1 - F_2} \sum_{\alpha=1}^{2} PP \int d\varepsilon \, \frac{v_\alpha(\varepsilon)}{E - \varepsilon} |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle \right) .$$

En effet, dans ce cas particulier où les éléments de la matrice K se factorisent, il est possible de simplifier l'expression des états propres.

$$|\Psi_E^\mu) = N\mu \left(|\mu E\rangle + \frac{\sqrt{v_1^2(E) + v_2^2(E)}}{1 - F_1(E) - F_2(E)} PP \int d\varepsilon \, \frac{\sqrt{v_1^2(\varepsilon) + v_2^2(\varepsilon)}}{E - \varepsilon} |\mu\varepsilon\rangle \right)$$

avec $$N\mu = \left\{ 1 + \pi^2 \left(\frac{v_1^2(E) + v_2^2(E)}{1 - F_1(E) - F_2(E)} \right)^2 \right\}^{-1/2} .$$

On peut réécrire cette expression sous la forme

$$|\Psi_E^\mu) = N\mu \left(|\mu E\rangle + K\mu(E)\ PP \int d\varepsilon \, \frac{f(\varepsilon)}{E - \varepsilon} |\mu\varepsilon\rangle \right)$$

où $$f(\varepsilon) = \frac{\sqrt{v_1^2(\varepsilon) + v_2^2(\varepsilon)}}{\sqrt{v_1^2(E) + v_2^2(E)}} \quad .$$

Si v_1 et v_2 sont très lentement variables avec l'énergie, $f(\varepsilon)$ reste voisin de l'unité.

L'expression ci-dessus peut être obtenue de façon générale dans le cas de M continuums "plats" et sans effet de bord, c'est-à-dire lorsque $\langle\alpha\varepsilon|\tilde{V}|\beta E\rangle \approx V_{\alpha\beta}$ quels que soient ε et E. Dans ce cas $\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle = V_{\alpha\beta}$ et K_μ est la valeur propre de la matrice $\langle\alpha E|\tilde{V}|\beta E\rangle$ associée au vecteur propre $|\varphi_E^\mu\rangle$.

2.2.3.b) Cas où l'interaction couple uniquement les états appartenant à des continuums différents.

Il est plus réaliste de considérer une interaction entre les deux continuums qui se factorise comme au paragraphe précédent mais qui ne couple pas les états d'un même continuum.

On a $\langle 1\varepsilon|\tilde{V}|2E\rangle = v_1(\varepsilon)\, v_2(E)$.

Alors $\langle 1\varepsilon|K|1E\rangle = v_1(\varepsilon)\, W_1(E)$

$\langle 2\varepsilon|K|1E\rangle = v_2(\varepsilon)\, W_1'(E)$

avec $W_1 = F_2(E)\, W_1'$

$W_1' = v_1(E) + F_1(E)\, W_1$

d'où $W_1' = \dfrac{v_1}{1 - F_1F_2}$ $\qquad W_1 = \dfrac{F_2}{1 - F_1F_2}\, v_1$

de même $\langle 1\varepsilon|K|2E\rangle = v_1(\varepsilon)\, W_2'(E)$

$\langle 2\varepsilon|K|2E\rangle = v_2(\varepsilon)\, W_2(E)$

avec $W_2' = \dfrac{v_2}{1 - F_1F_2}$ $\qquad W_2 = \dfrac{F_1\, v_2}{1 - F_1F_2}$ à l'énergie E .

Le système a été résolu sans faire aucune approximation et il n'est pas nécessaire que l'interaction $\tilde{V}$ soit une perturbation faible.

La matrice $K(E)$ s'écrit alors

$$\frac{1}{1 - F_1F_2} \begin{pmatrix} F_2v_1^2 & v_1v_2 \\ v_1v_2 & F_1v_2^2 \end{pmatrix} .$$

Les valeurs propres sont $K_\pm = \dfrac{F_1v_2^2 + F_2v_1^2 \pm \sqrt{(F_1v_2^2 - F_2v_1^2)^2 + 4v_1^2v_2^2}}{2\,(1 - F_1F_2)}$.

Si on fait l'hypothèse que v_1 et v_2 sont très lentement variables, on peut écrire $F_1 \approx v_1^2 f$ $F_2 \approx v_2^2 f$ et les valeurs propres sont alors

$$\frac{f\, v_1^2v_2^2 \pm v_1v_2}{1 - v_1^2v_2^2 f^2} = \frac{v_1v_2}{1 - v_1^2v_2^2 f^2} (f\, v_1v_2 \pm 1)$$

correspondant aux états propres $|\nu E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1E\rangle \pm |2E\rangle)$, où $\nu = \lambda$ ou μ .

Ces états propres correspondent à ceux obtenus lorsque deux états discrets dégénérés sont couplés par une interaction $\tilde{V}$.

Les états propres de $\tilde{H}$ sont alors

$$|\Psi_E^\nu) = N_\pm \left(|\pm E\rangle + \frac{F_2v_1 \pm v_2}{\sqrt{2}(1 - F_2F_1)} \, PP \int \frac{v_1(\varepsilon)}{E - \varepsilon} \, |1\varepsilon\rangle \, d\varepsilon \right.$$

$$\left. + \frac{v_1 \pm F_1v_2}{\sqrt{2}(1 - F_2F_1)} \, PP \int \frac{v_2(\varepsilon)}{E - \varepsilon} \, |2\varepsilon\rangle \, d\varepsilon \right)$$

ou en utilisant le fait que v_1 et v_2 sont lentement variables

$$|\Psi_E^\nu) = N_\pm \left(|\pm E\rangle + K_\pm(E) \, PP \int \frac{d\varepsilon}{E - \varepsilon} \, |\pm\varepsilon\rangle \right)$$

avec $N_\pm = \left\{ \dfrac{1}{1 + \pi^2 K_\pm^2} \right\}^{1/2}$ pour l'énergie E .

2.2.4 En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de construire des états propres $|\Psi_E^\lambda)$ de l'hamiltonien $\tilde{H} = Q\,H\,Q$ à partir des états propres $|\varphi_E^\alpha\rangle$ de l'hamiltonien $\tilde{H}_0 = Q\,H_0\,Q$, c'est-à-dire de "diagonaliser" dans une première étape l'interaction $\tilde{V} = Q\,V\,Q$ couplant entre eux les différents états des M continuums. Pour cette étude, les deux méthodes (Fano et résolvante) sont totalement équivalentes. Il faut déterminer les éléments de matrice, respectivement, de l'opérateur réaction K ou de l'opérateur de transition R par résolution d'un système linéaire d'équations intégrales couplées. Ce système a été obtenu sans faire d'approximation et il est valable quelle que soit l'intensité de l'interaction $\tilde{V}$. Dans tous les cas on peut le résoudre par des méthodes numériques ; dans le cas particulier où l'interaction $\tilde{V}$ est faible on peut utiliser une méthode itérative correspondant à un développement en série de perturbation.

Compte tenu de la dégénérescence d'ordre M pour les états du spectre continu d'énergie E, la détermination des états propres $|\Psi_E^\alpha)$ n'est pas unique mais est étroitement liée à la forme asymptotique imposée aux fonctions $|\Psi_E^\alpha)$. Une solution particulièrement simple est associée aux vecteurs $|\varphi_E^\lambda\rangle$, vecteurs propres communs aux trois matrices $R(E)$, $K(E)$ et $S(E)$, ne faisant intervenir que les seuls éléments de matrice diagonaux en énergie. Ces trois matrices contiennent toutes les informations concernant les propriétés asymptotiques des fonctions d'ondes et, par conséquent, permettent de déterminer les sections efficaces de diffusion.

Dans la suite de cet exposé, nous supposerons en général que

l'hamiltonien $\tilde{H} = Q\,H\,Q$ a été "prédiagonalisé" et que, par conséquent, l'interaction $\tilde{V}$ ne couple pas les états des continuums entre eux.

3. Interaction entre un état discret et un continuum.

3.1 Modèle étudié.

On restreint le problème à un hamiltonien H_0 dont les états propres sont un état discret $|\varphi\rangle$ et les états d'un seul continuum $|\varphi_E\rangle$. Dans ce cas les projecteurs P et Q sont définis par : $P = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ et $Q = \int |\varphi_E\rangle\langle\varphi_E| dE$. On suppose qu'on a déjà diagonalisé la partie $Q\,H\,Q$ de l'hamiltonien. On prendra donc :

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = E_\varphi \quad ,$$

$$\langle\varphi|H|\varphi_E\rangle = V_E \quad \text{qui est choisi réel,}$$

$$\langle\varphi_E|H|\varphi_{E'}\rangle = E\,\delta(E-E') \quad .$$

On utilisera par la suite H_0 à la place de $P\,H\,P + Q\,H\,Q$ et $V = P\,H\,Q + Q\,H\,P$.

3.2 Formalisme de Fano.

3.2.1 Etats propres de H.

La recherche des états propres de H sous la forme d'onde stationnaire a été traitée par Fano [8]. Soit $|\Psi_E)$ l'état d'énergie E ;

$$|\Psi_E) = a(E)\,|\varphi\rangle + \int b_{E'}(E)\,|\varphi_{E'}\rangle\,dE' \quad \text{avec} \quad E|\Psi_E) = H|\Psi_E) \; ; \qquad (1)$$

par projection on a alors :

$$(E - E_\varphi)\, a(E) = \int b_{E'}(E)\, V_{E'}\, dE' \qquad (2)$$

et $$(E - E')\, b_{E'}(E) = a(E)\, V_{E'} \quad ; \qquad (3)$$

dans l'équation (3) $b_{E'}(E)$, qui a une singularité en $E = E'$, doit être considéré comme une distribution. On pose :

$$b_{E'}(E) = a(E)\, V_{E'} \left(\frac{PP}{E - E'} + z(E)\, \delta(E - E')\right) \quad ; \qquad (4)$$

reportant cette expression dans (2) on obtient la valeur de $z(E)$

$$z(E) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{V_E^2} \quad \text{avec} \quad F(E) = PP \int \frac{V_{E'}^2}{E - E'}\, dE' \quad .$$

$a(E)$ n'est pas donné par l'équation de Schrödinger. On peut le déterminer par la condition de normalisation ; par un calcul identique à celui du paragraphe 2 on obtient $a(E)^2\, (\pi^2 + z^2(E))\, V_E^2 = 1$,

soit $$a(E)^2 = \frac{V_E^2}{(E - E_\varphi - F(E))^2 + \pi^2\, V_E^4} \quad . \qquad (5)$$

$a(E)$ traduit la dilution de l'état discret dans les états $|\varphi_E\rangle$ du continuum.

Dans le cas où V_E est une fonction lentement variable de l'énergie, $a(E)^2$ est une lorentzienne centrée en $E_R = E_\varphi + F(E_R)$ et de largeur

$$\Gamma = 2\pi\, V_{E_R}^2 \quad , \qquad (6)$$

$F(E_R)$ et Γ représentent respectivement le <u>déplacement</u> et l'<u>élargissement</u> de l'état discret sous l'effet de son interaction avec les états du spectre continu.

L'expression de la fonction $|\Psi_E)$ fait apparaître deux termes : le premier d'amplitude $a(E)$ correspond à l'état $|\varphi\rangle$ modifié par la partie non résonnante du continuum. Le second terme représente la contribution à la fonction perturbée d'énergie E provenant de l'état non perturbé $|\varphi_E\rangle$ de même énergie ; l'amplitude de ce terme s'annule en changeant de signe pour $E = E_R$. Dans le cas où H_0 correspond à un potentiel tendant asymptotiquement vers zéro plus vite que $1/r$, les formes asymptotiques des fonctions d'ondes de H_0 sont données par

$$|\varphi_E\rangle \xrightarrow[r\to+\infty]{} \frac{1}{r}\sin(k_E r + \delta) \quad ;$$

si on pose $\operatorname{tg}\Delta_E = -\dfrac{\pi}{z(E)}$ on obtient pour l'expression de $|\Psi_E)$

$$|\Psi_E) = \frac{\sin\Delta_E}{\pi V_E}\left(|\varphi\rangle + PP\int \frac{V_{E'}}{E-E'}|\varphi_{E'},\rangle\, dE'\right) - \cos\Delta_E\,|\varphi_E\rangle \quad ; \quad (7)$$

la forme asymptotique de $|\Psi_E)$ est alors

$$|\Psi_E) \xrightarrow[r\to+\infty]{} \frac{1}{r}\sin(k_E r + \delta + \Delta_E)$$

(puisque la contribution de l'état $|\varphi\rangle$ est nulle à longue distance).

L'interaction entre l'état discret et le continuum introduit un déphasage Δ_E dans la forme asymptotique des fonctions d'onde $|\Psi_E)$, ce déphasage subissant un accroissement rapide de π lorsque l'énergie varie de la quantité Γ au voisinage de E_R . Ce déphasage a un comportement résonnant ; il est à distinguer du déphasage variant lentement avec l'énergie $\Delta_\lambda(E)$ obtenu dans le cas de couplage entre continuums ne possédant pas de structure notable.

3.2.2 Profil observé dans un spectre d'absorption.

Si on suppose que le système possède un état fondamental $|g\rangle$ (qui n'est pas lié aux états précédents par l'interaction V), on peut calculer le profil d'absorption. Dans le cas d'un champ électromagnétique peu intense, le profil est déterminé par le carré de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique D

$$\langle g|D|\Psi_E\rangle = \frac{\sin \Delta_E}{\pi V_E}\left(\langle g|D|\varphi\rangle + PP\int \frac{V_{E'}\langle g|D|\varphi_{E'}\rangle}{E-E'}\,dE'\right) - \cos\Delta_E \langle g|D|\varphi_E\rangle \,. \tag{8}$$

Le paramètre de Fano est défini par la relation

$$q = \frac{\langle g|D|\varphi\rangle + PP\int \frac{V_{E'}\langle g|D|\varphi_{E'}\rangle}{E-E'}\,dE'}{\pi V_E \langle g|D|\varphi_E\rangle} \,, \tag{9}$$

q mesure l'importance de la transition indirecte vers le continuum par l'intermédiaire de l'état $|\varphi\rangle$, par rapport à la transition directe. Le profil est proportionnel à

$$|\langle g|D|\Psi_E\rangle|^2 = \cos^2\Delta_E\,(q\ \mathrm{tg}\,\Delta_E - 1)^2\,|\langle g|D|\varphi_E\rangle|^2$$

ou encore $$\boxed{|\langle g|D|\Psi_E\rangle|^2 = \frac{(q+\varepsilon)^2}{\varepsilon^2+1}\,|\langle g|D|\varphi_E\rangle|^2} \quad \text{où} \quad \varepsilon = \frac{E-E_\varphi - F(E)}{\pi V_E^2} \,. \tag{10}$$

Dans le cas où V_E varie peu avec l'énergie, le profil a la forme d'un profil de Fano classique caractérisé par le paramètre q constant. Rappelons que ce profil a pour largeur $\sim 2\pi V_{E_R}^2$ et qu'il est dissymétrique. La dissymétrie est due à l'interférence entre la transition directe vers le continuum ($\langle g|D|\varphi_E\rangle$) et la transition via l'état autoionisant. En particulier l'interférence destructive est caractérisée par un minimum

nul se présentant comme un trou d'absorption pour $\varepsilon = -q$ ou encore $\operatorname{tg} \Delta_E = \frac{1}{q}$. Le profil d'absorption varie de la forme lorentzienne pour $|q|$ très grand, à une fenêtre de transmission quand q est nul.

3.2.3 Evolution au cours du temps.

La signification physique de $a(E)$ apparaît quand on calcule l'évolution des populations au cours du temps.

Quand E_φ est "loin du seuil" tous les états propres de H sont des états continus (cf. Chap. 4) ; alors si $|\Psi(0)\rangle\rangle$ est l'état du système à $t=0$, à l'instant t le système est dans l'état

$$|\Psi(t)\rangle\rangle = \int e^{-iEt} \, |\Psi_E)(\Psi_E|\Psi(0)\rangle\rangle \, dE \quad .$$

En particulier si à l'instant initial le système est dans l'état discret $|\varphi\rangle$, $|\Psi(0)\rangle\rangle = |\varphi\rangle$, et l'amplitude de probabilité de retrouver le système dans l'état $|\varphi\rangle$ est

$$\langle\varphi|\Psi(t)\rangle\rangle = \int e^{-iEt} \, a(E)^2 \, dE \quad . \qquad (11)$$

L'expression $\langle\varphi|\Psi(t)\rangle\rangle$ est la transformée de Fourier de $a(E)^2$. Dans le cas où V_E est une fonction lentement variable en énergie, et si on néglige les effets de seuil (on étend l'intégrale de $-\infty$ à $+\infty$)

$$\langle\varphi|\Psi(t)\rangle\rangle = e^{-iE_R t} \, e^{-\frac{\Gamma t}{2}} \quad . \qquad (12)$$

La probabilité de trouver à l'instant t le système dans l'état $|\varphi\rangle$ est une exponentielle décroissante du temps. L'état $|\varphi\rangle$ acquiert sous l'effet du couplage avec le continuum, une durée de vie finie, liée à la largeur spectrale Γ .

L'état initial du système étant toujours l'état $|\varphi\rangle$ on peut calculer l'amplitude de probabilité de trouver le système dans un état du continuum d'énergie E

$$\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle = \int dE'\ e^{-iE't}\ a(E')\ b_E(E')$$

ou en utilisant l'expression de $b_E(E')$ (équation 4)

$$\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle = PP\int dE'\ e^{-iE't}\ a(E')^2\ \frac{V_E}{E'-E} + e^{-iEt}\ a^2(E)\ \frac{E-E_\varphi-F(E)}{V_E} \qquad (13a)$$

ou encore

$$\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle = V(E)\ e^{-iEt}\ PP\int a(E')^2\ \frac{e^{i(E-E')t}}{E'-E}\ dE' + e^{-iEt}\ a^2(E)\ \frac{E-E_\varphi-F(E)}{V_E} \qquad (13b)$$

Il est intéressant de calculer la valeur de cette expression quand $t \to \infty$, c'est-à-dire quant $t \gg \frac{1}{2\pi V_{E_R}^2}$. En effet, quand $t \to \infty$, $|\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle|^2$ définit, en fonction de l'énergie, la population des états du continuum non perturbé : dans un problème de photoionisation par exemple, ceci donne la distribution en énergie des photoélectrons émis. Dans la suite de cet exposé, nous désignerons cette fonction sous le nom de "spectre de photoélectrons", noté $J_\infty(E)$.

On développe le premier membre à droite de l'égalité (13b) sous la forme

$$V(E)\ e^{-iEt}\ PP\int a(E')^2\ \frac{\cos(E-E')t}{E'-E}\ dE' - i\ V(E)\ e^{-iEt}\int a(E')^2\ \frac{\sin(E-E')t}{E-E'}\ dE'$$

au sens des distributions $PP\ \frac{\cos(E-E')t}{E'-E} \to 0$ quand $t \to +\infty$

et $\frac{\sin(E-E')t}{E-E'} \to \pi\,\delta(E-E')$ quand $t \to +\infty$.

Par conséquent l'amplitude de probabilité de trouver après un temps très long le système dans l'état $|\varphi_E\rangle$ est donnée par

$$\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle \underset{t\to\infty}{=} e^{-iEt}\, a^2(E)\, \frac{E-E_\varphi-F(E)}{V_E} - i\pi V_E\, e^{-iEt}\, a^2(E) \quad ,$$

c'est-à-dire $$\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle = \frac{V_E}{E-E_\varphi-F(E)+i\pi V_E^2}\, e^{-iEt}$$

et par conséquent la population finale de l'état d'énergie E est

$$J_\infty(E) = \left|\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle\right|^2_{t\to\infty} = a(E)^2 \quad . \qquad (14)$$

Ce résultat ne dépend pas de la forme ou de l'intensité du couplage V_E . Quand le couplage est une fonction de l'énergie lentement variable, la répartition spectrale du spectre de photoélectron est une lorentzienne centrée en E_R et de largeur Γ .

3.3 Méthode de la résolvante.

3.3.1 Evolution des populations au cours du temps.

La méthode de la résolvante permet de calculer directement l'évolution des populations [40] ; en effet, l'opérateur évolution est donné par (§.1.2, Eq. 5c)

$$U(t) = -\frac{1}{2i\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} (G^+(E) - G^-(E))\, e^{-iEt}\, dE \quad .$$

Il s'agit par conséquent d'évaluer les transformées de Fourier des projections de G sur l'espace P ou Q . Par exemple :

$$\langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle = \langle\varphi|P\, G(z)\, P|\varphi\rangle = \frac{1}{z - E_\varphi - PR(z)P}$$

où $$PR(z)P = PH\,\frac{Q}{z-QHQ}\,HP \quad .$$

Il suffit donc de connaître l'élément de matrice de $R(z)$. Or :

$$\langle\varphi|R(E\pm i\varepsilon)|\varphi\rangle = \int \frac{V_{E'}^2}{E\pm i\varepsilon - E'}\, dE' \quad .$$

Quand $\varepsilon \to 0_+$, $\langle\varphi|R(E\pm i\varepsilon)|\varphi\rangle = F(E) \mp i\pi V_E^2$.

On a alors : $\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{1}{\pi}\int \frac{\pi V_E^2 + \varepsilon}{(E-E_\varphi - F(E))^2 + (\pi V_E^2+\varepsilon)^2}\, e^{-iEt}\, dE$.

Quand il n'y a pas d'état discret dans le spectre de H (cf. Chap. 4), le dénominateur de l'expression ne s'annule jamais et

$$\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle = \int \frac{V_E^2}{(E-E_\varphi - F(E))^2 + \pi^2 V_E^4}\, e^{-iEt}\, dE$$

qui est identique à l'égalité (11) (obtenue par la méthode de Fano) avec la même validité.

Pour calculer $\langle\varphi_E|U(t)|\varphi\rangle$ on doit évaluer $\langle\varphi_E|G(z)|\varphi\rangle$, soit

$$Q\,G\,P = \frac{Q}{z - Q\,H\,Q}\, H\,(P\,G(z)\,P)$$

ou encore

$$\langle\varphi_E|G(z)|\varphi\rangle = \frac{V_E}{z-E}\langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle = \frac{V_E}{z-E}\cdot\frac{1}{z - E_\varphi - \langle\varphi|R(z)|\varphi\rangle} \quad .$$

En particulier $\langle\varphi_E|G(\bar{E}\pm i\varepsilon)|\varphi\rangle = \frac{1}{\bar{E} - E_\varphi - F(\bar{E}) \pm i(\pi V_{\bar{E}}^2 + \varepsilon)} \times \frac{V_E}{\bar{E} - E \pm i\varepsilon}$;

en utilisant $\lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{1}{\bar{E}\pm i\varepsilon - E} = \frac{PP}{\bar{E}-E} \mp i\pi\delta(\bar{E}-E)$, on obtient :

$$\langle\varphi_E|G^+(\bar{E})|\varphi\rangle - \langle\varphi_E|G^-(\bar{E})|\varphi\rangle = -\frac{PP}{\bar{E}-E}\,\frac{(2i\pi V_{\bar{E}}^2 + 2i\varepsilon)\,V_E}{(\bar{E} - E_\varphi - F(\bar{E}))^2 + (\pi V_{\bar{E}}^2+\varepsilon)^2}$$

$$- 2i\pi\,\frac{V_E\,\delta(\bar{E}-E)(E - E_\varphi - F(E))}{(E - E_\varphi - F(E))^2 + (\pi V_E^2+\varepsilon)^2} \quad .$$

Dans les mêmes conditions (pas d'état discret) on a alors :

$$\langle\varphi_E|U(t)|\varphi\rangle = PP\int d\bar{E}\,\frac{e^{-i\bar{E}t}}{\bar{E}-E}\,\frac{V_{\bar{E}}^2\cdot V_E}{(\bar{E}-E_\varphi-F(\bar{E}))^2+\pi^2\,V_{\bar{E}}^4} + e^{-iEt}\,\frac{(E-E_\varphi-F(E))\,V_E}{(E-E_\varphi-F(E))^2+\pi^2\,V_E^4}$$

qui est l'expression (13) (obtenue par le formalisme de Fano).

On a ainsi montré que les phénomènes liés à l'évolution temporelle du système peuvent être traités dans les deux méthodes. Cependant, dans le cas où le couplage est faible et de variation lente en énergie et où on "oublie" les effets liés au seuil du continuum, on peut remplacer $\langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle$ par la fonction

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z-E_\varphi-F(E_R)+i\pi\,V_{E_R}^2} = \frac{1}{z-\mathcal{E}_R}$$

qui a un pôle unique : $\mathcal{E}_R = E_\varphi + F(E_R) - i\pi V_{E_R}^2$ qui est "l'énergie complexe" du "niveau φ couplé" avec le continuum.

On a alors simplement $\langle\varphi_E|U(t)|\varphi\rangle = -\frac{1}{2i\pi}\int_{c^+}\frac{V_E}{z-E}\cdot\frac{1}{z-E_R+i\frac{\Gamma}{2}}\,e^{-izt}\,dz$

où $E_R = E_\varphi + F(E_R)$ et $\Gamma = 2\pi\,V_{E_R}^2$

soit $$\langle\varphi_E|U(t)|\varphi\rangle = \frac{V_E}{E-E_R+i\,\frac{\Gamma}{2}}\left[e^{-iEt} - e^{-iE_Rt}\,e^{-\frac{\Gamma t}{2}}\right] ;$$

en particulier, on peut écrire alors que

$$J_\infty(E) = |\langle\varphi_E|U(+\infty)|\varphi\rangle|^2 = V_E^2\left[\frac{1}{z-\mathcal{E}_R}\right]_{z=E}^2 .$$

On retrouve ainsi l'expression du "spectre de photoélectrons" obtenue par le formalisme de Fano (Eq. 14).

3.3.2 Etats propres de diffusion.

On peut également calculer par la méthode de la résolvante les états propres de l'hamiltonien total H .

Rappelons (§.1.2, Eq. 8-a) que :

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\Phi_E\rangle + G_0^{\pm}(E)\, V|\Psi_E^{\pm})$$

où $|\Phi_E\rangle$ est une solution de l'équation homogène $(E - H_0)\,|\Phi_E\rangle = 0$.

Si on choisit cette solution égale à $|\varphi_E\rangle$, dans ce cas $|\Psi_E^{\pm})$ est normalisée. On a donc aussi (Eq. 8b) :

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + G^{\pm}(E)\, V|\varphi_E\rangle$$

soit $|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + G^{\pm}(E)\, |\varphi\rangle\langle\varphi|V|\varphi_E\rangle$ en utilisant la relation de fermeture et $\langle\varphi_E,|V|\varphi_E\rangle = 0$.

En utilisant de nouveau la relation de fermeture, $|\Psi_E^{\pm})$ s'écrit sur la base des états propres de H_0 :

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + V_E\, \langle\varphi|G^{\pm}(E)|\varphi\rangle\, |\varphi\rangle + \int V_E\, \langle\varphi_{E'}|G^{\pm}(E)|\varphi\rangle\, |\varphi_{E'}\rangle\, dE' .$$

Soit en utilisant les expressions de $\langle\varphi|G^{\pm}(E)|\varphi\rangle$ et $\langle\varphi_{E'}|G^{\pm}(E)|\varphi\rangle$:

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{V_E}{E \pm i\varepsilon - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2}\, |\varphi\rangle$$

$$+ \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int V_{E'} \cdot \frac{V_{E'}\, |\varphi_{E'}\rangle}{(E \pm i\varepsilon - E')(E \pm i\varepsilon - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2)}\, dE'$$

c'est-à-dire en écrivant que $\dfrac{1}{E \pm i\varepsilon - E'} \xrightarrow[\varepsilon \to 0_+]{} \dfrac{PP}{E - E'} \mp i\pi\delta(E - E')$.

$$|\Psi_E^{\pm}) = \frac{V_E}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} |\varphi\rangle + \frac{V_E}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} PP \int \frac{V_{E'} |\varphi_{E'}\rangle}{E - E'} dE'$$

$$+ \frac{E - E_\varphi - F(E)}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} |\varphi_E\rangle \quad .$$

On a supposé en écrivant cette relation que les éléments du dénominateur $E - E_\varphi - F(E)$ et πV_E^2 ne s'annulaient pas au même point (cf. Chapitre 4).

Par conséquent :

$$|\Psi_E^{\pm}) = \frac{V_E}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} \left(|\varphi\rangle + PP \int \frac{V_{E'} |\varphi_{E'}\rangle}{E - E'} dE' \right)$$

$$+ \frac{(E - E_\varphi - F(E))}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} |\varphi_E\rangle$$

$|\Psi_E^{\pm})$ est l'état stationnaire de Fano à un facteur de phase près. Ce facteur de phase est $\exp \pm i \Delta_E$ où Δ_E, donné par

$$\operatorname{tg} \Delta_E = - \frac{\pi}{z(E)} \quad ,$$

est le déphasage introduit par le couplage avec l'état $|\varphi\rangle$.

Remarquons que l'expression au dénominateur

$$E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2$$

n'est rien d'autre que $V_E^2 (z(E) \pm i\pi)$; l'"état complexe" associé à $|\varphi\rangle$ quand le couplage est lentement variable et faible (de sorte qu'on puisse ne garder que les termes $F(E_R)$ et $\pi V_{E_R}^2$) est solution de l'équation $z(E) = -i\pi$.

Enfin on peut par cette méthode calculer l'élément de matrice de transition (par exemple dipolaire électrique) entre un état fondamental

non perturbé et les états du continuum perturbé par l'interaction avec un état discret $|\varphi\rangle$:

$$\langle g|D|\Psi_E^{\pm}\rangle = \frac{q\pi V_E^2 + (E - E_\varphi - F(E))}{E - E_\varphi - F(E) \pm i\pi V_E^2} \langle g|D|\varphi_E\rangle$$

où q est le paramètre de Fano calculé au paragraphe précédent (Eq. 9). Dans le cas d'un continuum "plat"

$$\langle g|D|\Psi_E^{\pm}\rangle = \frac{\varepsilon + q}{\varepsilon \pm i} \langle g|D|\varphi_E\rangle \quad \text{où} \quad \varepsilon = \frac{E - E_\varphi - F(E_R)}{\Gamma/2}$$

soit encore

$$\boxed{\frac{\langle g|D|\Psi_E^{\pm}\rangle}{\langle g|D|\varphi_E\rangle} = \frac{\frac{q}{\varepsilon} + 1}{1 \pm \frac{i}{\varepsilon}} = \frac{\frac{q\,\Gamma/2}{E - E_R} + 1}{1 \pm \frac{i\,\Gamma/2}{E - E_R}}} \; .$$

Dans ce paragraphe nous avons étudié de façon détaillée le cas d'un système comportant un seul état discret couplé à un continuum. Nous avons montré explicitement que le formalisme de Fano, ou celui de la résolvante sont totalement équivalents ; en particulier ils conduisent à des résultats identiques en ce qui concerne les états propres de l'hamiltonien H, les profils observés dans les spectres d'absorption, l'évolution du système au cours du temps ou la dépendance en énergie du spectre de "photoélectrons".

Chapitre II

INTERACTION DE PLUSIEURS ETATS DISCRETS AVEC UN CONTINUUM.

L'analyse de nombreux problèmes apparaissant en physique atomique ou moléculaire conduit à introduire un hamiltonien d'ordre zéro H_0 , dont le spectre comporte des états discrets et des continuums. Ces différents états sont couplés par les interactions résiduelles $(H - H_0)$. Du fait de leur interaction avec les états du continuum, les états discrets s'ionisent et s'élargissent. Lorsque ces élargissements Γ ne sont pas négligeables devant les écarts d'énergie entre deux niveaux discrets voisins, l'étude de l'interaction $(H - H_0)$ ne peut être limitée au modèle simple comportant un seul état discret couplé à un continuum. Un premier exemple de ce type apparaît dans l'étude de la photoionisation en présence d'un champ électrique intense d'un atome non hydrogénoïde : le spectre comporte une série dense d'états quasi-discrets couplés à des continuums. Ceux-ci sont associés aux états pour lesquels les phénomènes d'ionisation par champ sont très importants [16]. Un

autre exemple correspond à l'étude des phénomènes d'ionisation en présence d'un champ électromagnétique intense : ionisation multiphotonique résonnante [26, 27, 28] ou étude des états autoionisés soumis à un rayonnement laser intense [32, 33, 34].

Dans ce chapitre nous abordons l'étude de systèmes comportant plusieurs états discrets couplés au même continuum. Nous supposons que le continuum est "plat" et s'étend indéfiniment loin par rapport à la position des états discrets : ceci revient à négliger les variations en fonction de l'énergie des propriétés des différents états du continuum sur des intervalles d'énergie de l'ordre de grandeur des élargissements Γ . L'étude d'un système comportant plusieurs états discrets couplés au même continuum permet de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes nouveaux n'existant pas dans le cas d'un seul état discret couplé à un continuum. Il s'agit par exemple de l'effet Autler-Townes [24] ou du phénomène de stabilisation de niveau [38].

Dans le premier paragraphe nous considérons un système comportant deux états discrets couplés au continuum. Utilisant le formalisme de Fano [8] nous déterminons les fonctions d'onde exactes $|\Psi_E)$ du spectre continu de l'hamiltonien H . Ces fonctions d'onde étant normalisées suivant une "distribution" de Dirac de l'énergie $\delta(E-E')$, il est possible de définir une densité d'états pour le système perturbé. En effet l'état stationnaire $|\Psi_E)$ peut être écrit comme la combinaison linéaire d'une onde sortante $|\Psi_E^{out})$ et d'une onde entrante $|\Psi_E^{in})$. Pour une fonction $|\Psi_E)$ normée par unité d'énergie, le flux de la fonction $|\Psi_E^{out})$ calculé à travers une surface $\mathcal{S}$ infiniment grande a une valeur

constante $\frac{\hbar}{2\pi}$ indépendamment de la valeur de l'énergie E [48]. Le choix de la surface $\mathcal{S}$ dépend des propriétés de symétrie du système considéré : par exemple, dans un problème à symétrie sphérique, $\mathcal{S}$ est une sphère de rayon infiniment grand ; dans l'étude de l'effet Stark, la surface $\mathcal{S}$ est définie en coordonnées paraboliques [15] par l'équation $\eta = r - z = cte$: il s'agit d'un paraboloïde de révolution autour de la direction du champ électrique. L'amplitude de la forme asymptotique d'une fonction d'onde $|\Psi_E)$ normée est parfaitement déterminée et ne dépend pas de la valeur de l'énergie E . Au voisinage de l'origine du système de coordonnées on peut écrire :

$$|\vec{r}| \text{ petit} \quad |\Psi_E(\vec{r})) \simeq \sqrt{c(E)}\ |f(\vec{r})\rangle \quad .$$

La fonction $f(\vec{r})$ est liée à la dépendance en $\vec{r}$ de l'hamiltonien pour $|\vec{r}|$ petit et ne dépend pas de E en première approximation. Toute grandeur physique A(E) est directement proportionnelle à la probabilité de présence $\int_v |\Psi_E(\vec{r})|^2 \, d\tau$ mesurée dans un volume v voisin de l'origine [49]. Quelle que soit la grandeur A(E) étudiée, sa dépendance en énergie est proportionnelle au même facteur c(E) et s'écrit :

$$A(E) = c(E) \times a(E) \ .$$

Le facteur a(E) est caractéristique de la grandeur A(E) étudiée. Le facteur c(E) qui est proportionnel à la probabilité de trouver, près de l'origine des coordonnées, le système dans l'état $|\Psi_E)$, représente donc la densité d'états pour le continuum perturbé. Dans l'étude d'un système comportant deux états discrets couplés à un même continuum, nous montrons que les fonctions d'onde exactes du système $|\Psi_E)$ peuvent

s'écrire sous la forme

$$|\Psi_E) = \sqrt{c(E)} \times f_E(\vec{r})$$

où la fonction $f_E(\vec{r})$ est une fonction régulière de l'énergie. Le facteur $c(E)$ est relié aux valeurs propres complexes $\mathcal{E}_j - \frac{i\,\Gamma_j}{2}$ de l'hamiltonien effectif permettant de décrire l'évolution au cours du temps du système, dans le sous-espace sous-tendu par les états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. En effet $c(E)$ est égal au produit des lorentziennes $[(E-\mathcal{E}_j)^2 + (\Gamma_j/2)^2]^{-1}$ représentant un état de position $\mathcal{E}_j$ et de largeur Γ_j. La fonction $c(E)$ permet de décrire comment les états discrets "se diluent" dans le continuum. La fonction $c(E)$ est caractéristique des propriétés des états perturbés $|\Psi_E)$, indépendamment de la grandeur physique étudiée ; par analogie nous appelons cette fonction "densité d'états" dans le continuum perturbé.

Nous étudions la dépendance en énergie du terme $a(E)$ caractéristique de la grandeur physique étudiée dans deux problèmes particuliers. Le premier concerne l'analyse des profils d'absorption observés dans un système comportant plusieurs états autoionisés excités par un rayonnement lumineux peu intense. Dans ce cas il apparaît d'importants phénomènes d'interférences entre les différentes voies de photoionisation (photoionisation directe et photoionisation indirecte par l'intermédiaire d'un des états autoionisés). Ces interférences sont constructives d'un côté de la résonance et destructives de l'autre côté, ce qui introduit une dissymétrie dans les structures apparaissant dans la densité d'états $c(E)$. Le second problème concerne la distribution en énergie des spectres de "photoélectrons" obtenus à la saturation [28]. Il fait

apparaître l'effet Autler-Townes [24] dans le cas de deux niveaux discrets couplés par un rayonnement électromagnétique intense quasi-résonnant. Cet effet Stark dynamique est étroitement lié à la dépendance en énergie de la densité d'états. L'effet d'interférence entre les différentes voies de photoionisation, introduit par le terme $a(E)$, peut modifier considérablement le spectre en diminuant la largeur d'une des deux résonances du doublet Autler-Townes et en faisant éventuellement disparaître une des deux structures.

Le second paragraphe est entièrement consacré à l'analyse d'un phénomène nouveau, caractéristique des systèmes comportant plusieurs états discrets couplés à un même continuum : il s'agit de la possibilité pour l'hamiltonien H d'avoir pour état propre un état discret. Dans ce cas le système préparé initialement dans un état propre de l'hamiltonien H_0 ne peut s'ioniser totalement : il y a stabilisation du système. Ce phénomène correspond à l'existence d'interférences entre les différentes voies d'autoionisation, ces interférences pouvant être totalement destructives.

Enfin, dans le dernier paragraphe de ce chapitre, nous montrons comment les résultats obtenus dans l'étude du couplage entre un continuum et deux états discrets peuvent être généralisés dans le cas d'un système comportant plusieurs niveaux couplés au même continuum. Nous appliquons cette étude à l'analyse de spectres de photoionisation, en présence d'un champ électrique intense, d'un état excité du rubidium.

1. Deux états discrets avec un continuum.

1.1 Modèle étudié.

On suppose que le continuum a été déjà prédiagonalisé pour ne s'intéresser qu'aux effets de couplage des deux états discrets avec le continuum. On note $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ ces deux états d'énergie E_1, E_2, et $|\varphi_E\rangle$ les états du continuum. Ces états sont les états propres orthonormés de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 :

$$\langle\varphi_i|H_0|\varphi_j\rangle = E_i\,\delta_{ij} \qquad \langle\varphi_i|H_0|\varphi_E\rangle = 0 \qquad \langle\varphi_E|H_0|\varphi_\varepsilon\rangle = E\,\delta(E-\varepsilon)\ .$$

L'interaction résiduelle V ne couple pas entre eux les différents états du spectre continu. Les éléments de matrice de V sont notés :

$$\langle\varphi_1|V|\varphi_2\rangle = V_{12} \qquad \langle\varphi_i|V|\varphi_i\rangle = 0$$

$$\langle\varphi_i|V|\varphi_E\rangle = V_i(E) \qquad \langle\varphi_E|V|\varphi_\varepsilon\rangle = 0\ .$$

Les phases choisies pour les états propres de H_0 sont telles que $V_i(E)$ est réel.

Dans ce chapitre et dans le chapitre suivant, nous faisons les hypothèses supplémentaires suivantes concernant le spectre de H_0 et l'interaction résiduelle V :

- le spectre continu de H_0 s'étend de $-\infty$ à $+\infty$: il n'y a donc pas de seuil d'ionisation ;

- l'interaction de l'état discret $|\varphi_i\rangle$ avec le continuum est décrite par la fonction $V_i(E)^2$, grandeur homogène à une énergie. La fonction $V_i(E)^2$ est une fonction régulière de l'énergie, qui s'annule suffisamment

vite quand $E \to +\infty$ pour que l'intégrale $\int_{-\infty}^{+\infty} V_i(E)^2 \, dE$ converge. Ceci permet de définir une largeur L_i pour la courbe $V_i(E)^2$. On suppose que les écarts d'énergie entre états discrets vérifient $|E_i - E_j| \ll L_i$ quels que soient i et j, et on définit la "largeur du continuum" L, comme étant la plus petite des largeurs L_i : ceci revient à dire que le "continuum est large et sans effet de bord".

- les interactions $V_i(E)$ sont des fonctions lentement variables de l'énergie, dont on peut négliger les variations quand E varie sur l'intervalle occupé par tous les états discrets : "le continuum est plat".

- quel que soit l'état discret i, le maximum de la courbe $V_i(E)^2$ est très faible devant la largeur du continuum : $V_i(E)^2 \ll L$. Ceci correspond à un couplage faible entre les états discrets et le continuum.

(Le dernier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude des "effets de seuil", c'est-à-dire au cas où le continuum ne s'étend pas infiniment loin et où l'état discret E_i est voisin de "seuil" du continuum E_s : $|E_i - E_s| \sim |V_i(E_s)|^2)$.

1.2 Formalisme de Fano.

L'étude d'un système comportant un continuum et deux états discrets a été présentée par Fano [8].

1.2.1 Etats propres.

Les états propres de $H = H_0 + V$, notés $|\Psi_E)$, vérifient l'équation de Schrödinger

$$H|\Psi_E) = E|\Psi_E) \quad . \qquad (1)$$

Leur spectre est continu. La projection de $|\Psi_E)$ sur la base des états propres de H_0 s'écrit :

$$|\Psi_E) = a_1(E)\ |\varphi_1\rangle + a_2(E)\ |\varphi_2\rangle + \int b_{E'}(E)\ |\varphi_{E'}\rangle\ dE' \quad . \tag{2}$$

Selon la méthode de Fano, on peut éliminer la singularité $E = E'$ en posant

$$b_{E'}(E) = (a_1(E)\ V_1(E') + a_2(E)\ V_2(E'))\ \left(\frac{PP}{E - E'} + z(E)\ \delta(E - E')\right) . \tag{3}$$

On obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} E\ a_1(E) = E_1\ a_1(E) + V_{12}\ a_2(E) + F_{11}\ a_1(E) + F_{12}\ a_2(E) \\ \qquad\qquad + z(E)\ V_1(E)\ (a_1(E)\ V_1(E) + a_2(E)\ V_2(E)) \\ E\ a_2(E) = E_2\ a_2(E) + V_{12}\ a_1(E) + F_{22}\ a_2(E) + F_{12}\ a_1(E) \\ \qquad\qquad + z(E)\ V_2(E)\ (a_1(E)\ V_1(E) + a_2(E)\ V_2(E)) \end{cases} \tag{4a}$$

où $F_{ij}(E) = PP \int \frac{V_i(E')\ V_j(E')}{E - E'}\ dE'$; $F_{11}(E)$ (respectivement $F_{22}(E)$) représente le déplacement du niveau E_1 (resp. E_2) dû à son couplage avec le continuum ; $F_{12}(E)$ représente le couplage indirect, entre les deux états, induit par les états non résonnants du continuum. Ces termes qui n'apparaissent pas dans un traitement de perturbation au premier ordre ont, compte tenu des hypothèses du paragraphe précédent, des variations lentes en énergie (en général logarithmiques) et des intensités faibles (si le domaine d'intégration est étendu de $-\infty$ à $+\infty$ et si les couplages $V_i(E)$ sont considérés comme constants, $F_{ij} \sim 0$). On pourra par la suite considérer ces termes comme constants.

Le système (4) est un système d'équations linéaires homogènes ; ce

système admet une solution non triviale $a_1(E)$, $a_2(E)$, pour une valeur bien déterminée de $z(E)$. On peut dans un premier temps diagonaliser la matrice $\mathcal{F}$

$$\begin{pmatrix} E_1 + F_{11}(E) & F_{12}(E) + V_{12} \\ F_{12}(E) + V_{12} & E_2 + F_{22}(E) \end{pmatrix}$$

qui représente un hamiltonien effectif agissant sur la base des états discrets et tenant compte des couplages directs et des couplages F_{ij} induits par la présence du continuum. La diagonalisation de cet hamiltonien permet de définir deux états propres $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ d'énergie (on suppose que $E_1 > E_2$)

$$\begin{aligned} \bar{E}_1 &= \frac{E_1 + F_{11}(E) + E_2 + F_{22}(E) + W}{2} \\ \bar{E}_2 &= \frac{E_2 + F_{11}(E) + E_2 + F_{22}(E) - W}{2} \end{aligned} \qquad (5)$$

avec $W = \left\{ [E_2 + F_{22}(E) - E_1 - F_{11}(E)]^2 + 4(F_{12}(E) + V_{12})^2 \right\}^{1/2}$

et de fonction d'onde :

$$|\bar{\varphi}_1\rangle = \cos\theta\ |\varphi_1\rangle + \sin\theta\ |\varphi_2\rangle$$

$$|\bar{\varphi}_2\rangle = -\sin\theta\ |\varphi_1\rangle + \cos\theta\ |\varphi_2\rangle$$

où $\cos\theta = \left\{\frac{W+\delta}{2W}\right\}^{1/2}$ $\sin\theta = \left\{\frac{W-\delta}{2W}\right\}^{1/2}$ $\delta = E_1 + F_{11}(E) - E_2 - F_{22}(E)$.

En général $\cos\theta$ et $\sin\theta$ dépendent de E dans la mesure où $F_{11}(E)$, $F_{22}(E)$ et $F_{12}(E)$ dépendent de E .

Dans l'espace sous-tendu par les états discrets on a ainsi défini

une nouvelle base d'interaction appelée "base intermédiaire de Fano". Le couplage du continuum avec chacun de ces nouveaux états est une combinaison linéaire des interactions du continuum avec les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$

$$\bar{V}_1(\varepsilon) = \langle\bar{\varphi}_1|V|\varphi_\varepsilon\rangle \qquad \text{et} \qquad \bar{V}_2(E) = \langle\bar{\varphi}_2|V|\varphi_\varepsilon\rangle$$

$$\begin{aligned} \text{soit} \quad & \bar{V}_1(\varepsilon) = \cos\theta(E)\, V_1(\varepsilon) + \sin\theta(E)\, V_2(\varepsilon) \\ \text{et} \quad & \bar{V}_2(\varepsilon) = -\sin\theta(E)\, V_1(\varepsilon) + \cos\theta(E)\, V_2(\varepsilon) \end{aligned} \tag{6}$$

Le développement de la fonction $|\Psi_E)$ s'écrit en faisant intervenir les états propres $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$:

$$|\Psi_E) = \bar{a}_1(E)\ |\bar{\varphi}_1\rangle + \bar{a}_2(E)\ |\bar{\varphi}_2\rangle + \int b_{E'}(E)\ |\varphi_{E'}\rangle\, dE'$$

$$\begin{aligned} \bar{a}_1(E) &= a_1(E)\cos\theta(E) + a_2(E)\sin\theta(E) \\ \bar{a}_2(E) &= -a_1(E)\sin\theta(E) + a_2(E)\cos\theta(E) \end{aligned} \tag{7a}$$

On remarque qu'alors :

$$(\bar{a}_1(E)\ \bar{V}_1(\varepsilon) + \bar{a}_2(E)\ \bar{V}_2(\varepsilon)) = (a_1(E)\ V_1(\varepsilon) + a_2(E)\ V_2(\varepsilon)) \tag{7b}$$

et le système d'équations (4) se réécrit simplement

$$\begin{cases} (E - \bar{E}_1)\ \bar{a}_1(E) = z(E)\ \bar{V}_1(E)\ (\bar{a}_1(E)\ \bar{V}_1(E) + \bar{a}_2(E)\ \bar{V}_2(E)) \\ (E - \bar{E}_2)\ \bar{a}_2(E) = z(E)\ \bar{V}_2(E)\ (\bar{a}_1(E)\ \bar{V}_2(E) + \bar{a}_2(E)\ \bar{V}_2(E)) \end{cases} \tag{4b}$$

Ce système admet une solution non triviale si

$$\boxed{\frac{1}{z(E)} = \frac{|\bar{V}_1(E)|^2}{E - \bar{E}_1} + \frac{|\bar{V}_2(E)|^2}{E - \bar{E}_2}} \tag{8}$$

Les coefficients $\bar{a}_1$ et $\bar{a}_2$ ne sont pas donnés par l'équation de Schrödinger mais par la condition de normalisation $(\Psi_E|\Psi_{E'}) = \delta(E-E')$ qui s'écrit en utilisant la même méthode qu'au Chapitre I (§.2.1.1)

$$|\bar{a}_1(E)\,\bar{V}_1(E) + \bar{a}_2(E)\,\bar{V}_2(E)|^2\,(\pi^2 + z^2(E)) = 1 \qquad (9)$$

soit
$$\left.\begin{aligned} \bar{a}_1(E) &= \frac{z(E)}{\{\pi^2+z^2(E)\}^{1/2}}\cdot\frac{\bar{V}_1(E)}{E-\bar{E}_1} \\ \bar{a}_2(E) &= \frac{z(E)}{\{\pi^2+z^2(E)\}^{1/2}}\cdot\frac{\bar{V}_2(E)}{E-\bar{E}_2} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Ces égalités n'ont pas de singularité en $\bar{E}_1$ ou $\bar{E}_2$ puisque $z(E)$ est proportionnel à $(E-\bar{E}_1)\cdot(E-\bar{E}_2)$.

Si l'on pose $\operatorname{tg}\Delta(E) = -\frac{\pi}{z(E)}$

$$\left.\begin{aligned} \bar{a}_1(E) &= -\cos\Delta\,\frac{\bar{V}_1(E)}{E-\bar{E}_1} \\ \bar{a}_2(E) &= -\cos\Delta\,\frac{\bar{V}_2(E)}{E-\bar{E}_2} \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Les fonctions propres de l'hamiltonien H peuvent donc s'écrire

$$|\Psi_E) = \frac{-\cos\Delta(E)}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)}\Big\{(E-\bar{E}_2)\,\bar{V}_1(E)\,\Big[|\bar{\varphi}_1\rangle + PP\int\frac{\bar{V}_1(\varepsilon)}{E-\varepsilon}\,|\varphi_\varepsilon\rangle\,d\varepsilon\Big]$$
$$+ (E-\bar{E}_1)\,\bar{V}_2(E)\,\Big[|\bar{\varphi}_2\rangle + PP\int\frac{\bar{V}_2(\varepsilon)}{E-\varepsilon}\,|\varphi_\varepsilon\rangle\,d\varepsilon\Big]$$
$$+ (E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)\,|\varphi_E\rangle\Big\} \quad .$$

L'expression figurant à l'intérieur du crochet { } ne présente aucune singularité et varie régulièrement et lentement avec l'énergie dans la mesure où $\bar{V}_1(E)$ et $\bar{V}_2(E)$ sont des fonctions de E lentement variables.

Le facteur multiplicatif du crochet ne présente pas de singularité en $\bar{E}_1$ ou $\bar{E}_2$, en effet son module carré $c(E)$ est donné par

$$c(E) = \frac{\cos^2 \Delta(E)}{(E-\bar{E}_1)^2(E-\bar{E}_2)^2} = \left\{(E-\bar{E}_1)^2(E-\bar{E}_2)^2 + \pi^2(\bar{V}_1^2(E-\bar{E}_2) + \bar{V}_2^2(E-\bar{E}_1))^2\right\}^{-1} \quad (12).$$

Ce facteur $c(E)$ apparaît dans le calcul de toute grandeur physique $A(E)$ faisant intervenir $|\Psi_E)(\Psi_E|$, le projecteur sur l'état perturbé d'énergie E. Quelle que soit l'observable $A(E)$, sa variation avec l'énergie - donc le spectre énergétique associé à A - est proportionnelle à $c(E)$, ce terme étant éventuellement modulé par le facteur associé au crochet $\{\ \}$, spécifique de l'observable étudiée. $c(E)$ apparaît donc comme la densité d'états perturbés. Nous étudions plus en détail ce facteur dans le paragraphe 1-4.

1.2.2 Profils observés dans les spectres d'absorption.

On étudie le profil d'absorption correspondant à l'excitation des états autoionisés $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ - c'est-à-dire des états couplés au continuum - par absorption d'un photon à partir de l'état fondamental $|g\rangle$. Dans le cas d'un champ électromagnétique peu intense, la probabilité d'ionisation est proportionnelle à $\langle g|D|\Psi_E)^2$ où D est l'opérateur transition

$$\langle g|D|\Psi_E) = -\frac{\cos \Delta(E)}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)}\left\{(E-\bar{E}_2)\ \bar{V}_1(E)(\langle g|D|\bar{\varphi}_1\rangle + PP\int \frac{\bar{V}_1(\varepsilon)\langle g|D|\varphi_\varepsilon\rangle}{E-\varepsilon}\,d\varepsilon)\right.$$

$$+(E-\bar{E}_1)\ \bar{V}_2(E)(\langle g|D|\bar{\varphi}_2\rangle + PP\int \frac{\bar{V}_2(\varepsilon)\langle g|D|\varphi_\varepsilon\rangle}{E-\varepsilon}\,d\varepsilon)$$

$$\left.+(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)\langle g|D|\varphi_E\rangle\right\} \quad .$$

soit en posant $\bar{q}_i = \dfrac{\langle g|D|\bar{\varphi}_i\rangle + PP\int \dfrac{\bar{V}_i(\varepsilon)\langle g|D|\varphi_\varepsilon\rangle}{E-\varepsilon}\,d\varepsilon}{\pi\,\bar{V}_i(E)\langle g|D|\varphi_E\rangle}$

$$\langle g|D|\Psi_E\rangle = -\frac{\cos\Delta(E)}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)}\left[\bar{q}_1\,\pi\,\bar{V}_1^2(E)(E-\bar{E}_2)+\bar{q}_2\,\pi\,\bar{V}_2^2(E)(E-\bar{E}_1)+(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)\right] \times \langle g|D|\varphi_E\rangle \qquad (13a)$$

et la probabilité de transition est alors proportionnelle à

$$|\langle g|D|\Psi_E\rangle|^2 = c(E)\left\{\bar{q}_1\,\pi\,\bar{V}_1^2(E)(E-\bar{E}_2)+\bar{q}_2\,\pi\,\bar{V}_2^2(E)(E-\bar{E}_1)+(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)\right\}^2 \times |\langle g|D|\varphi_E\rangle|^2 \quad . \qquad (13b)$$

Les paramètres $\bar{q}_i$ sont les paramètres de Fano correspondant aux états de la "base d'interaction" considérés comme étant couplés séparément au continuum. Ils sont reliés aux paramètres q_1 et q_2 par

$$\bar{q}_1 = \frac{\cos\theta\, q_1\, V_1 + \sin\theta\, q_2\, V_2}{(\cos\theta\, V_1 + \sin\theta\, V_2)}$$

$$\bar{q}_2 = \frac{-\sin\theta\, q_1\, V_1 + \cos\theta\, q_2\, V_2}{(-\sin\theta\, V_1 + \cos\theta\, V_2)} \qquad (14)$$

$\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$ sont donc fonction de l'énergie ; leur variation est liée à la variation en énergie de θ , V_1 et V_2 . Dans le cadre des hypothèses faites, les variations de $\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$ sont faibles et les paramètres $\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$ peuvent être considérés comme constants.

1.2.3 Evolution du système au cours du temps.

Si on exclut les effets de bord, H ne possède aucun état discret et les états $|\Psi_E)$ forment une base complète. A un instant t quelconque

on peut calculer la fonction d'onde $|\Phi(t)\gg$ connaissant $|\Phi(t=0)\gg$.
Si par exemple $|\Phi(0)\gg = |\varphi_1\rangle$ l'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_1\rangle$ ou $|\varphi_2\rangle$ à l'instant t est donnée par

$$\langle\varphi_1|\Phi(t)\gg = \int e^{-iEt}\, a_1^2(E)\, dE$$
$$\langle\varphi_2|\Phi(t)\gg = \int e^{-iEt}\, a_1(E)\, a_2(E)\, dE \qquad (15)$$

où a_1 et a_2 sont des combinaisons linéaires de $\bar{a}_1$ et $\bar{a}_2$ (eq. 7a) ces derniers coefficients étant donnés par les relations (11). On remarque que toutes les fonctions du type (15) incluent le facteur $c(E)$ dont les variations rapides donnent la contribution principale au calcul des intégrales (15).

On peut enfin calculer l'amplitude de probabilité de trouver le système dans un état du continuum

$$\langle\varphi_E|\Phi(t)\gg = \int e^{-iE't}\, b_E(E')\, a_1(E')\, dE'$$

où $b_E(E')$ est donné par l'équation (3).
On a par conséquent en développant comme au §.I.3.2.3

$$\frac{PP}{E'-E}\, e^{-i(E'-E)t} = -\frac{PP\,\cos(E-E')t}{E-E'} - i\pi\,\frac{\sin(E-E')t}{E-E'} \xrightarrow[t\to+\infty]{} -i\pi\,\delta(E-E')$$

et en prenant $t \to +\infty$

$$\langle\varphi_E|\Phi(t)\gg = e^{-iEt}\,(z(E)-i\pi)\, a_1(E)(a_1\, V_1 + a_2\, V_2)$$

et par conséquent compte tenu de (7b) et (9)

$$\lim_{t\to+\infty} |\langle\varphi_E|\Phi(t)\gg|^2 = a_1^2(E) = J_\infty(E)$$

$a_1^2(E)$ représente donc la <u>distribution spectrale de la population des</u>

états du continuum quand $t \to \infty$ et si l'état initial du système est l'état $|\varphi_1\rangle$.

Compte tenu de (7a) et (11)

$$a_1(E) = - \frac{\cos \Delta}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)} (\bar{V}_1 \cos \theta(E-\bar{E}_2) - \bar{V}_2 \sin \theta(E-\bar{E}_1))$$

c'est-à-dire en utilisant les équations (5) et (6) et en posant $E_i' = E_i + F_{ii}(E)$

$$a_1(E) = - \frac{\cos \Delta(E)}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)} [V_1(E-E_2') + V_2 (F_{12}+V_{12})]$$

et par conséquent

$$\boxed{J_\infty(E) = c(E) [V_1(E-E_2') + V_2 (F_{12}+V_{12})]^2} \qquad (16)$$

où $c(E)$ est la densité d'états d'énergie E .

1.3 Formalisme de la résolvante.

1.3.1 Hamiltonien effectif.

Dans le formalisme de l'opérateur résolvante G le calcul de l'évolution au cours du temps des populations des états propres de H_0 fait intervenir les éléments de matrice

$$\langle\varphi_1|G|\varphi_1\rangle \quad , \quad \langle\varphi_2|G|\varphi_1\rangle \quad \text{etc ...} \quad (\S.I.1.3).$$

Si on se limite à l'étude des populations des états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, en rappelant que P est le projecteur sur la base $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, il suffit de calculer les éléments de matrice de l'opérateur $P\,G(z)\,P$

$$P\,G(z)\,P = \frac{P}{z - P\,H\,P - P\,R(z)\,P} \quad \text{où} \quad R(z) = H \frac{Q}{z - Q\,H\,Q} H \quad .$$

La matrice est donnée par :

$$P\,H\,P + P\,R\,P = \begin{pmatrix} E_1 + R_{11}(z) & V_{12} + R_{12}(z) \\ V_{21} + R_{21}(z) & E_2 + R_{22}(z) \end{pmatrix}$$

avec $$R_{ij}(z) = \int \frac{V_i(E')\ V_j(E')}{z - E'}\, dE' \quad .$$

En particulier si on se limite à la connaissance du propagateur retardé $G^+(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} G(E+i\varepsilon)$ qui est seul nécessaire pour déterminer l'évolution du système à $t > 0$ on a

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} R_{ij}(E+i\varepsilon) = PP \int \frac{V_i(E')\ V_j(E')}{E - E'}\, dE' - i\pi\, V_i(E)\ V_j(E) \quad .$$

On pose

$$\Gamma_{ij}(E) = 2\pi\ V_i(E)\ V_j(E)\ ;\ \lim_{\varepsilon \to 0_+} R_{ij}(E+i\varepsilon) = F_{ij}(E) - \frac{i}{2}\,\Gamma_{ij}(E) \quad .$$

Dans le cas du couplage d'états discrets avec un <u>même</u> continuum on a la relation

$$\boxed{\Gamma_{12}^2 = \Gamma_{11} \cdot \Gamma_{22}} \quad . \qquad (17)$$

Dans l'espace sous-tendu par les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ l'évolution du système est prise en compte par l'opérateur $P\,H\,P + P\,R\,P$ dont les éléments de matrice sont :

$$\begin{pmatrix} E_1 + F_{11}(E) - \frac{i}{2}\,\Gamma_{11}(E) & V_{12} - \frac{i}{2}\,\Gamma_{12}(E) \\ V_{21} - \frac{i}{2}\,\Gamma_{21}(E) & E_2 + F_{22}(E) - \frac{i}{2}\,\Gamma_{22}(E) \end{pmatrix} \quad .$$

Les quantités F_{ij} et Γ_{ij} sont des fonctions de l'énergie. Leurs variations sont liées aux variations des couplages $V_i(E)$ avec l'énergie.

Les hypothèses du paragraphe 1-1 permettent de négliger la variation de ces quantités et de prendre leur valeur en E_1 (ou E_2). Ainsi l'opérateur résolvante projeté sur la base des états discrets du système peut être écrit sous la forme

$$P\, G^{+}(E)\, P = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{E + i\varepsilon - H_{eff}}$$

où
$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E_1 + F_{11} - \frac{i}{2}\Gamma_{11} & V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12} \\ V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12} & E_2 + F_{22} - \frac{i}{2}\Gamma_{22} \end{pmatrix} \qquad (18)$$

H_{eff} représente par conséquent l'hamiltonien "effectif" permettant d'étudier l'évolution au cours du temps des états liés du système et tient compte de toutes les interactions avec le continuum. Cet hamiltonien est symétrique mais il n'est pas hermitique. La partie réelle de cet hamiltonien $\begin{pmatrix} E_1 + F_{11} & F_{12} + V_{12} \\ F_{12} + V_{12} & E_2 + F_{22} \end{pmatrix}$ est la matrice $\mathcal{F}$ de Fano (§.1.2.1). La partie imaginaire de cet hamiltonien $-\frac{i}{2}\begin{pmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} \end{pmatrix}$ ne tient compte que des largeurs des niveaux individuels ($\Gamma_{12} = \sqrt{\Gamma_{11}} \cdot \sqrt{\Gamma_{22}}$). La première étape de la méthode de Fano a donc consisté à diagonaliser la partie réelle de l'hamiltonien effectif. Calculée sur la base "d'interaction" $|\bar{\varphi}_1\rangle$, $|\bar{\varphi}_2\rangle$ la partie réelle de l'hamiltonien effectif est diagonale $\begin{pmatrix} \bar{E}_1 & 0 \\ 0 & \bar{E}_2 \end{pmatrix}$ et la partie imaginaire est transformée en $\begin{pmatrix} \bar{\Gamma}_{11} & \bar{\Gamma}_{12} \\ \bar{\Gamma}_{12} & \bar{\Gamma}_{22} \end{pmatrix}$ avec $\bar{\Gamma}_{ij} = 2\pi\, \bar{V}_i \cdot \bar{V}_j$ où les éléments de matrice $\bar{V}_i$ sont donnés par les relations (6). La relation $\bar{\Gamma}_{12}^{\,2} = \bar{\Gamma}_{11} \cdot \bar{\Gamma}_{22}$ est en particulier conservée au cours de ce changement de base.

Les pôles de l'opérateur $P\,G^{+}(E)\,P$ sont les valeurs propres de l'hamiltonien effectif : elles sont en général complexes

$$E\pm = \frac{1}{2}\left(E'_1 + E'_2 - \frac{i}{2}(\Gamma_{11}+\Gamma_{22}) \pm \Omega\right)$$

avec
$$E'_1 = E_1 + F_{11} \qquad (19a)$$
$$E'_2 = E_2 + F_{22}$$
$$\Omega = \left\{\left[(E'_2 - E'_1) - \frac{i}{2}(\Gamma_{22}-\Gamma_{11})\right]^2 + 4\left(V_{12}+F_{12}-\frac{i}{2}\Gamma_{12}\right)^2\right\}^{1/2} .$$

Ces énergies complexes ne dépendent pas de la base qui a été choisie pour écrire les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif et, par conséquent, on peut les réécrire :

$$E\pm = \frac{\bar{E}_1 + \bar{E}_2 - \frac{i}{2}(\bar{\Gamma}_{11}+\bar{\Gamma}_{22}) \pm \bar{\Omega}}{2} \qquad (19b)$$

où $\bar{\Omega} = \left\{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2 - \left(\frac{\bar{\Gamma}_{11}+\bar{\Gamma}_{22}}{2}\right)^2 - 2i\,(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)\left(\frac{\bar{\Gamma}_{11}-\bar{\Gamma}_{22}}{2}\right)\right\}^{1/2}$.

Les énergies complexes sont mises sous la forme

$$\mathcal{E}\pm - \frac{i}{2}\Gamma_{\pm} \quad \text{où} \quad \mathcal{E}\pm = \mathrm{Re}(E\pm)$$
$$\Gamma\pm = -2\ \mathrm{Im}(E\pm) \quad .$$

On peut vérifier que la condition $\bar{\Gamma}_{12}^{\,2} = \bar{\Gamma}_{11}\cdot\bar{\Gamma}_{22}$ implique nécessairement que $\Gamma\pm > 0$. Les valeurs propres peuvent par conséquent être considérées comme les "positions" et les "largeurs" de deux niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Cependant l'hamiltonien effectif n'étant pas hermitique, si on développe les états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sur la base des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ la matrice de changement de base n'est pas unitaire et ses éléments de matrices ne sont pas réels. Par conséquent les vecteurs $|+\rangle$ et $|-\rangle$ ne sont pas orthogonaux : $\langle +|-\rangle = \langle -|+\rangle^{*} \neq 0$ et $|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -| \neq P$.

Il en résulte qu'on ne peut pas écrire simplement l'opérateur évolution sous la forme

$$P\,U(t)\,P = |+\rangle\langle+|\, e^{-iE_+t} + |-\rangle\langle-|\, e^{-iE_-t} \qquad (^*(\text{Note A}))\ .$$

---

*(Note A) :

Les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ diagonalisent l'hamiltonien effectif avec les valeurs propres de E_+ et E_- .

On peut vérifier aisément que les bras conjugués $\langle+|$ et $\langle-|$ vérifient $\langle\pm|H_{eff} = E_\pm^*\langle\pm|$. L'hamiltonien H_{eff} n'est pas hermitique, les valeurs propres $E_\pm$ ne sont pas réelles.

On peut néanmoins définir deux états $|\mu_+\rangle$ et $|\mu_-\rangle$ tels que leurs bras conjugués vérifient [50] :

$$\langle\mu_\pm|H_{eff} = E_\pm\langle\mu_\pm| \ .$$

Ces états sont vecteurs propres de H_{eff}^{+} avec les valeurs propres $E_\pm^*$. On vérifie alors que $\langle\mu_+|-\rangle = 0 = \langle\mu_-|+\rangle$. On peut aussi imposer que $\langle\mu_+|+\rangle = 1$ et $\langle\mu_-|-\rangle = 1$ car les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$, donc $|\mu_+\rangle$ et $|\mu_-\rangle$, sont définis comme n'importe quel vecteur propre d'un hamiltonien, à un facteur de norme près. Dans ces conditions on peut écrire :

$$H_{eff} = |+\rangle\langle\mu_+|\, E_+ + |-\rangle\langle\mu_-|\, E_-$$

et

$$P\,U(t)\,P = e^{-iE_+t}\,|+\rangle\langle\mu_+| + e^{-iE_-t}\,|-\rangle\langle\mu_-| \ .$$

1.3.2 Evolution du système au cours du temps.

L'opérateur évolution $U(t)$ est donné par la transformée de Fourier de l'opérateur résolvante. On suppose qu'à l'instant $t=0$ l'état du système est l'état $|\varphi_1\rangle$ et on calcule l'amplitude de probabilité de trouver le système à l'instant t dans l'état $|\varphi_1\rangle$ ou $|\varphi_2\rangle$ à partir des éléments de matrice de $P\, G^{+}_{(E)}\, P$: matrice inverse de

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} (E + i\varepsilon - H_{eff}) .$$

On a alors :

$$\langle\varphi_1|G^{+}_{(E)}|\varphi_1\rangle = \frac{E - E'_2 + i/2\ \Gamma_{22}}{(E-E_+)(E-E_-)}$$

$$\langle\varphi_2|G^{+}_{(E)}|\varphi_1\rangle = \frac{V_{12} + F_{12} - i/2\ \Gamma_{12}}{(E-E_+)(E-E_-)}$$

et par conséquent :

$$\langle\varphi_1|U(t)|\varphi_1\rangle = \frac{1}{(E_+ - E_-)} \left((E_+ - E'_2 + \frac{i}{2}\Gamma_{22})\, e^{-iE_+t} - (E_- - E'_2 + \frac{i}{2}\Gamma_{22})\, e^{-iE_-t}\right.$$

(on a tenu compte en faisant cette intégration de l'absence d'effets de seuil)

$$\langle\varphi_2|U(t)|\varphi_1\rangle = \frac{1}{(E_+ - E_-)} (V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12})(e^{-iE_+t} - e^{-iE_-t}) .$$

L'évolution dans le temps est donc liée aux termes

$$e^{-iE_\pm t} = e^{-i\mathcal{E}_\pm t} \cdot e^{-\frac{\Gamma_\pm}{2} t} .$$

Ceci justifie qu'on puisse parler des "positions" et des "largeurs" associées aux états $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Dans le cas général Γ_+ et Γ_- sont non nuls et quand $t \to +\infty$ les populations des états $|\varphi_1\rangle$: $(|\langle\varphi_1|U(t)|\varphi_1\rangle|^2)$ et $|\varphi_2\rangle$: $(|\langle\varphi_2|U(t)|\varphi_1\rangle|^2)$ s'annulent. Le système est alors totalement ionisé.

La quantité

$$P(t) = 1 - |\langle\varphi_1|U(t)|\varphi_1\rangle|^2 - |\langle\varphi_2|U(t)|\varphi_1\rangle|^2 \qquad (20a)$$

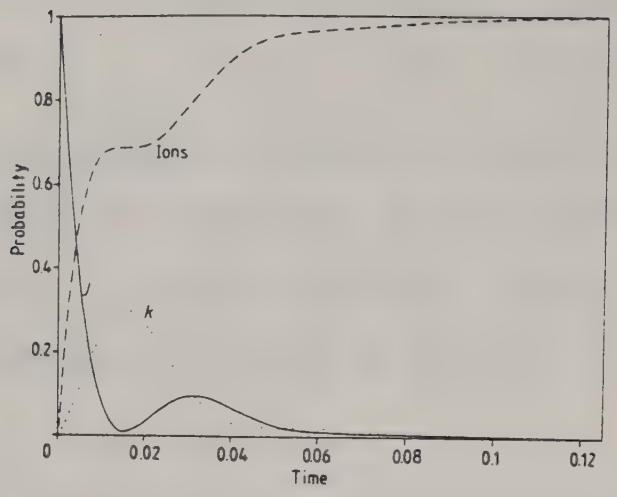
représente la probabilité de trouver à l'instant t le système dans un état quelconque du continuum de H_0, le système ayant été préparé à l'instant initial dans l'état $|\varphi_1\rangle$, état propre de H_0. La variation au cours du temps de $P(t)$ est liée aux deux facteurs temporels $e^{-iE_\pm t}$.

Beers et Armstrong [27] étudiant l'ionisation à deux photons, ont montré dans quelle condition il est possible de définir une probabilité d'ionisation. Il faut que la fonction $\frac{d}{dt}P(t)$ puisse être considérée comme constante au moins dans un intervalle de temps suffisamment grand devant $1/\gamma$ (aux temps courts ou aux temps longs par exemple) ; cette constante γ représente alors la probabilité d'ionisation par unité de temps de l'état $|\varphi_1\rangle$. Ainsi, si $\Gamma_- \ll \Gamma_+$, pour des temps longs, c'est-à-dire pour des temps $t \gg \tau_+ = \frac{1}{\Gamma_+}$ on peut négliger le terme en $e^{-\frac{\Gamma_+}{2}t}$ et après disparition du régime transitoire (de constante de temps τ_+) on a

$$P(t) \approx 1 - \frac{e^{-\Gamma_- t}}{|E_+ - E_-|^2}\left(\left|E_- - E_2' + \frac{i}{2}\Gamma_{22}\right|^2 + \left|V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12}\right|^2\right)$$

qui est de la forme $P(t) \approx 1 - A\, e^{-\Gamma_- t}$. Par conséquent pour des temps pas trop longs $t \ll \tau_- = \frac{1}{\Gamma_-}$ (pour que le système ne soit pas totalement ionisé), mais néanmoins beaucoup plus grands que τ_+, on pourra écrire la probabilité d'ionisation par unité de temps de l'état φ_1 sous la forme $\gamma = A \cdot \Gamma_-$.

A



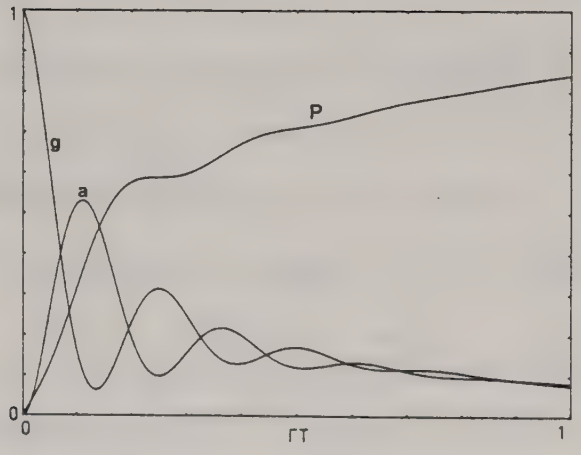
- j et k : population des états discrets
- Ions : taux d'ionisation.

$\Gamma_j = 25\Gamma_k$ (en unités arbitraires)

$V_{jk} = \frac{1}{2}\Gamma_j$

L'unité de temps est choisie de sorte que $\Gamma_k = 2\pi$.

B



- g et a : états discrets
- P : taux d'ionisation

$\Gamma_a = \Gamma_g = \Gamma$

$V_{ag} = 2.5\ \Gamma$

Figure II-1

Phénomène de saturation et oscillations de Rabi.

Evolution au cours du temps de la population des états discrets et de l'état d'ionisation pour un système comportant deux états discrets dégénérés couplés au même continuum.

A : d'après Réf. [38]

B : d'après Réf. [32]

Remarquons que pour des temps très courts, $t \ll \tau_- \ll \tau_+$, $e^{-\Gamma_+ t} \approx e^{-\Gamma_- t} \approx 1$ et par conséquent $P(t)$ présente des oscillations dont la fréquence $\nu_R = \frac{1}{2\pi} |\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-|$ est liée à la différence entre les énergies des deux états propres de l'hamiltonien effectif. Ces oscillations sont des oscillations de Rabi [25] : elles sont de la même nature que les oscillations des populations de deux niveaux discrets fortement couplés par une interaction V_{12} .

Quand les niveaux discrets sont couplés à un même continuum, les oscillations de Rabi sont d'autant plus marquées que V_{12} est grand devant les largeurs Γ_{11} ou Γ_{22} .

Ainsi, quand $V_{12} \gg \frac{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}{2}$ et $E'_1 \approx E'_2$, la fréquence de Rabi $|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-|$ est de l'ordre de $2V_{12}$. Dans le cas général la fréquence de Rabi dépend fortement des largeurs associées à chacun des états. Par exemple dans le cas où $\Gamma_{11} \ll \Gamma_{22}$ et $E'_1 = E'_2$, $|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-|$ est de l'ordre de $\sqrt{4V_{12}^2 - \frac{\Gamma_{22}^2}{4}}$ quand $V_{12} > \frac{\Gamma_{22}}{4}$.

D'autre part ces oscillations s'amortissent compte tenu du phénomène irréversible d'ionisation. La constante de temps τ_A associée à cet amortissement est $\tau_A^{-1} = \frac{\Gamma_+ + \Gamma_-}{2} = \frac{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}{2}$. Pour observer ces oscillations il faut donc que leur fréquence soit de l'ordre de grandeur ou supérieure à $\frac{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}{2}$.

Simultanément la probabilité d'ionisation $P(t)$ du système croît de façon non régulière, mais par accroissements et paliers successifs.

Ceux-ci traduisent le fait que le système se retrouve momentanément dans un des états discrets au détriment de l'ionisation. Knight [38] et Lambropoulos et Zoller [32] ont étudié en détail la dynamique du système à deux niveaux discrets décrivant l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement lumineux intense. Ces résultats, reportés dans la Figure 1, mettent en évidence les phénomènes d'oscillations de Rabi et de saturation ; ces phénomènes sont observables dans l'évolution au cours du temps de la population des états discrets ou de l'état d'ionisation du système.

On peut aussi calculer la probabilité d'ionisation $P(t)$ en calculant la population d'un état d'énergie donnée du continuum de H_0. Celle-ci est donnée par $|\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle|^2$ si le système est préparé à l'instant initial dans l'état $|\varphi_1\rangle$. On a alors

$$P(t) = \int dE \; |\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle|^2 \quad . \tag{20b}$$

On peut calculer $\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle$ en utilisant les éléments de matrice de l'opérateur $Q\,G(z)\,P = \frac{Q}{z - Q\,H\,Q}\,Q\,H\,P\;\;P\,G(z)\,P$ (Eq. I-1 (10)) et donc

$$\langle\varphi_E|G(z)|\varphi_1\rangle = \frac{V_1(E)}{z-E}\,\langle\varphi_1|G(z)|\varphi_1\rangle + \frac{V_2(E)}{z-E}\,\langle\varphi_2|G(z)|\varphi_1\rangle \quad .$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned}\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle = &- \frac{V_1(E - E_2' + \frac{i}{2}\Gamma_{22}) + V_2(V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12})}{(E - E_+)(E - E_-)}\; e^{-iEt} \\ &+ \frac{V_1(E_+ - E_2' + \frac{i}{2}\Gamma_{22}) + V_2(V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12})}{(E_+ - E_-)(E_+ - E)}\; e^{-iE_+t} \\ &+ \frac{V_1(E_- - E_2' + \frac{i}{2}\Gamma_{22}) + V_2(V_{12} + F_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12})}{(E_- - E_+)(E_- - E)}\; e^{-iE_-t}\end{aligned}$$

c'est-à-dire puisque $\Gamma_{12} = 2\pi\, V_1\, V_2$ et

$$\Gamma_{22} = 2\pi\, V_2^2$$

$$\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle = -\frac{V_1(E-E_2')+V_2(V_{12}+F_{12})}{(E-E_+)(E-E_-)}\, e^{-iEt}$$

$$+\frac{V_1(E_+-E_2')+V_2(V_{12}+F_{12})}{(E_+-E_-)(E_+-E)}\, e^{-iE_+t}$$

$$+\frac{V_1(E_--E_2')+V_2(V_{12}+F_{12})}{(E_--E_+)(E_--E)}\, e^{-iE_-t} \quad .$$

Le phénomène d'oscillations de Rabi est également observable dans l'évolution aux temps courts de la population $|\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle|^2$ des états du continuum.

Dans le cas général où $\Gamma_\pm \neq 0$, quand $t \to +\infty$ (c'est-à-dire quand $t \gg \frac{1}{\Gamma_-}$ et $\frac{1}{\Gamma_+}$) seul le premier terme subsiste et la population de l'état du continuum d'énergie E est

$$\boxed{J_\infty(E) = \lim_{t\to+\infty} |\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle|^2 = \left|\frac{V_1(E-E_2')+V_2(V_{12}+F_{12})}{(E-E_+)(E-E_-)}\right|^2} \quad .$$

(21)

On retrouve l'expression $J_\infty(E) = |a_1(E)|^2$ obtenue dans le formalisme de Fano (Eq. 16). La quantité $J_\infty(E)$ représente la probabilité de trouver le système au bout d'un temps t infiniment grand dans l'état du continuum $|\varphi_E\rangle$, le système ayant été préparé dans l'état discret $|\varphi_1\rangle$ à l'instant initial ($|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_E\rangle$ sont des états propres de l'hamiltonien H_0). Le système évolue sous l'effet de l'interaction résiduelle V qui couple les états discrets avec le continuum ; cette

évolution présente un phénomène de saturation : au bout d'un temps t assez grand la population $|\langle\varphi_E|U(t)|\varphi_1\rangle|^2$ n'évolue plus. La fonction $J_\infty(E)$ représente la distribution en énergie des particules émises ; suivant la nature du continuum étudié, $J_\infty(E)$ peut décrire un spectre d'énergie de photons ou de "vraies" particules comme par exemple les photoélectrons. Ainsi par exemple dans l'étude de l'ionisation résonnante à deux photons, $J_\infty(E)$ est associé au spectre d'énergie des photoélectrons émis pour une fréquence fixée du rayonnement laser [28, 51]. Il en est de même dans l'étude de l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser intense [32, 33, 34]. Par contre $J_\infty(E)$ décrit un spectre de fluorescence dans l'étude de l'effet Autler-Townes optique [52]. Quelle que soit la nature des continuums, les caractéristiques présentées par les spectres énergétiques des particules émises sont les mêmes et peuvent être analysées par les mêmes méthodes. Dans ce mémoire nous choisissons de désigner $J_\infty(E)$ sous le nom de "spectre de photoélectrons", ce terme pouvant être associé indifféremment à des spectres énergétiques de photons ou d'électrons . Nous reviendrons plus loin (§.1.6) sur l'analyse de ces "spectres de photoélectrons". Notons que $J_\infty(E)$ est relié à la probabilité d'ionisation du système à l'instant t par la relation

$$P(+\infty) = \lim_{t \to +\infty} P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} J_\infty(E)\, dE \quad . \qquad (22)$$

1.4 Densité d'états $c(E)$ et valeurs propres de l'hamiltonien effectif.

L'application du formalisme de Fano nous a conduit à introduire une densité d'états $c(E)$ caractéristique du spectre continu perturbé. Le facteur $c(E)$ gouverne la variation avec l'énergie de toute observable, comme par exemple les densités de force d'oscillateur dans le spectre d'absorption à partir d'un état fondamental $|g\rangle$ non perturbé, ou les probabilités de trouver le système à l'instant t dans un état quelconque du spectre de l'hamiltonien non perturbé H_0. L'expression de la densité d'états donnée par l'équation (12) peut se mettre sous la forme

$$c(E) = \left| \frac{1}{(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2) + i(\pi\,\bar{V}_1^2(E-\bar{E}_1) + \pi\,\bar{V}_2^2(E-\bar{E}_2))} \right|^2 .$$

Or on vérifie immédiatement que l'expression

$$(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2) + i(\pi\,\bar{V}_1^2(E-\bar{E}_1) + \pi\,\bar{V}_2^2(E-\bar{E}_2))$$

a pour zéros les énergies E_+ et E_-, valeurs propres de l'hamiltonien effectif. Par conséquent

$$\boxed{c(E) = \frac{1}{|(E-E_+)(E-E_-)|^2} = \frac{1}{(E-\mathcal{E}_+)^2 + \Gamma_+^2/4} \times \frac{1}{(E-\mathcal{E}_-)^2 + \Gamma_-^2/4}} \qquad (23)$$

c'est-à-dire que $c(E)$ est le produit de deux lorentziennes centrées en $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$ et de largeurs Γ_+ et Γ_- (dans la mesure où l'on peut négliger les variations avec l'énergie de $\mathcal{E}_\pm$ et $\Gamma_\pm$). Les amplitudes de probabilité définies par les égalités (15) sont les transformées de

Fourier de $a_1^2(E)$ et $a_1(E)\,a_2(E)$, qui sont proportionnels à $c(E)$. Si on néglige les effets de bord en étendant le domaine d'intégration de $-\infty$ à $+\infty$, les amplitudes de probabilité calculées par la méthode des résidus font intervenir les pôles de $c(E)$, elles sont donc des superpositions de termes qui varient en e^{-iE_+t} et e^{-iE_-t}.

1.4.1 Energies complexes du système à deux niveaux.

Dans le cas simple où $\bar{\Gamma}_{11} = \bar{\Gamma}_{22} = \Gamma$ les énergies complexes sont (Eq. 19b)

$$E_\pm = \frac{\bar{E}_1 + \bar{E}_2 - i\Gamma \pm \bar{\Omega}}{2}$$

avec $\bar{\Omega} = \{(\bar{E}_2 - \bar{E}_1)^2 - \Gamma^2\}^{1/2}$.

Quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 > \Gamma$, $\bar{\Omega}$ est réel et les largeurs des niveaux couplés ne sont pas modifiées $(\Gamma_+ = \Gamma_- = \Gamma)$ mais l'écart entre les niveaux devient $\bar{\Omega} = ((\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2 - \Gamma^2)^{1/2}$.

Quand $0 < \bar{E}_1 - \bar{E}_2 < \Gamma$, $\bar{\Omega}$ est imaginaire pur, les positions des deux niveaux couplés sont confondues en $\frac{\bar{E}_1 + \bar{E}_2}{2}$, les largeurs sont égales à $\Gamma_\pm = \Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 - (\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2}$. Quand $(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)$ décroît, une des deux largeurs augmente jusqu'à 2Γ, l'autre diminue jusqu'à être nulle (pour $\bar{E}_1 = \bar{E}_2$). De façon générale le couplage indirect entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ par l'intermédiaire du continuum (qui apparaît dans l'hamiltonien effectif sous la forme du terme imaginaire $-\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{12}$) diminue l'écart entre les niveaux, à la différence d'un couplage direct (élément non diagonal réel) qui augmente cet écart en provoquant un anti-croisement des niveaux.

Quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 >> \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$, l'effet du continuum est essentiellement un effet de rapprochement (de l'ordre de $\frac{\bar{\Gamma}_{11}\,\bar{\Gamma}_{22}}{2(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)}$) alors que les largeurs ne sont pratiquement pas modifiées (il y a seulement un terme correctif $\simeq -\frac{1}{8}\frac{(\bar{\Gamma}_{22} - \bar{\Gamma}_{11})\,\bar{\Gamma}_{22} \times \bar{\Gamma}_{11}}{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2}$ au 2ème ordre) . Au contraire, quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 << \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$ la modification des largeurs est spectaculaire, un des niveaux prend la largeur totale $\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}$ et l'autre niveau a une largeur très faible de l'ordre de $4 \cdot \bar{\Gamma}_{11} \cdot \bar{\Gamma}_{22} \cdot \frac{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2}{(\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22})^3}$. Dans ce cas l'écart des niveaux est $\frac{\bar{E}_1 - \bar{E}_2}{(\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22})}(\bar{\Gamma}_{11} - \bar{\Gamma}_{22})$.

1.4.2 Densité d'états du système perturbé.

Quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 >> \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$ la densité d'états apparaît comme la superposition de deux courbes de Lorentz centrées aux voisinages de $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$ et de largeurs approximativement égales à $\bar{\Gamma}_{11}$ et $\bar{\Gamma}_{22}$. Pour $E \sim \bar{E}_1$ la densité d'états présente un profil lorentzien :

$$c(E) \simeq \frac{1}{(E - \bar{E}_1)^2 + \left(\frac{\bar{\Gamma}_{11}}{2}\right)^2} \times \frac{1}{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2 + \left(\frac{\bar{\Gamma}_{22}}{2}\right)^2} \quad .$$

Quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2$ diminue les positions des niveaux $|+\rangle$ et $|-\rangle$ se rapprochent et, en même temps, les largeurs se modifient : les deux courbes ne peuvent plus être séparées.

Quand $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 << \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$, $c(E)$ est le produit de deux lorentziennes centrées en deux points très voisins et de largeurs très différentes Γ_+ et Γ_- . L'écartement entre les positions $\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$ reste très petit devant Γ_+ et $c(E)$ présente un seul pic lorentzien et de

largeur Γ_- au voisinage de son sommet, mais dont les ailes décroissent beaucoup moins rapidement (largeur Γ_+).

Dans cette discussion, nous avons fait intervenir les énergies $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$ et les couplages $\bar{V}_1$ et $\bar{V}_2$ correspondant à la "base intermédiaire de Fano". On peut également discuter l'allure générale de la densité d'états en fonction des caractéristiques des états propres de H_0 $(E_1 , E_2 , V_{12} , V_1 , V_2)$. En particulier si $E_1 \approx E_2$ et en négligeant les couplages indirects $(F_{ij} \sim 0)$, $\bar{E}_1 - \bar{E}_2 \approx 2\, V_{12}$. Si $V_{12} \ll \frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2} = \left(\frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}\right)$ la densité d'états se présente comme un seul pic étroit de largeur Γ_- avec une décroissance lente dans les ailes.

$$c(E) \approx \frac{1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}\right)^2} \times \frac{1}{(E - E_1)^2 + \left(\frac{\Gamma_-}{2}\right)^2}$$

où $\Gamma_- = 4 \cdot \bar{\Gamma}_{11} \cdot \bar{\Gamma}_{22} \cdot \dfrac{V_{12}^2}{\left(\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}\right)^3}$.

Si $V_{12} \gg \frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}$ la densité d'états est une superposition de deux pics espacés de $2V_{12}$ et de largeurs $\bar{\Gamma}_{11} \approx \Gamma_{11}$ et $\bar{\Gamma}_{22} \approx \Gamma_{22}$.

Ce dédoublement de deux niveaux dégénérés fortement couplés et interagissant avec un même continuum est à l'origine de l'effet Autler-Townes [24].

1.5 Spectres d'absorption.

Reprenons plus en détail l'analyse du spectre d'absorption à partir d'un état fondamental $|g\rangle$ - supposé non perturbé - vers les deux états autoionisés $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, l'intensité du rayonnement étant faible.

L'expression (13b) de la densité de force d'oscillateur dans le spectre d'absorption s'écrit comme le produit de deux termes :

- la densité d'états $c(E)$ qui tient compte des effets d'interférence entre les voies de couplage des états discrets avec le continuum, c'est-à-dire entre les "voies d'autoionisation" ;

- le terme $I(E)$ dont la définition est :

$$I(E) = (\bar{q}_1 \pi \bar{V}_1^2 (E - \bar{E}_2) + \bar{q}_2 \pi \bar{V}_2^2 (E - \bar{E}_1) + (E - \bar{E}_1)(E - \bar{E}_2))^2 \quad .$$

C'est un terme qui englobe les effets d'interférence entre les "voies de photoionisation" (ou voies de photoabsorption), voies de photoionisation directe et voies de photoionisation indirectes décrites par les paramètres de Fano individuels $\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$. Quand $\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$ ne sont pas tous deux nuls, le facteur entre parenthèses est la somme de deux ou trois termes différents. Leurs signes relatifs changent chaque fois que l'énergie passe par une valeur de résonance $\bar{E}_i$, ce qui introduit un facteur de dissymétrie dans le profil . Quand $\bar{q}_1 = \bar{q}_2 = 0$ les deux états discrets $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ ne peuvent être excités directement à partir du niveau fondamental $|g\rangle$, seul le continuum $|\varphi_E\rangle$ l'est : il n'y a pas d'effet d'interférences entre les voies de photoionisation. $I(E)$ s'annule en $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$: le profil d'absorption présente des "trous" ou des "fenêtres de transmission" en $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$; ceci

traduit la répulsion des états du continuum par les deux états discrets d'énergie $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$.

L'analyse de la densité de force d'oscillateur apparaissant dans un spectre d'absorption, au voisinage d'états autoionisés, en présence d'un rayonnement lumineux peu intense, met en évidence l'existence de deux phénomènes d'interférence de nature différente. Le premier met en jeu les différentes "voies d'autoionisation" correspondant aux couplages des états discrets avec les états continus, ces couplages étant introduits par l'interaction résiduelle V . L'effet de ces interférences se manifeste dans la densité d'états $c(E)$ associée à l'hamiltonien total $H_0 + V$: $c(E)$ présente une structure de résonances et, au voisinage de chaque résonance, la courbe $c(E)$ est symétrique. Le second phénomène d'interférence fait intervenir les différentes "voies de photoionisation" et introduit des dissymétries dans les profils ; ces interférences mettent en jeu les éléments de matrice de l'opérateur transition D . Ce résultat est valable de façon très générale dans tout problème mettant en jeu des états discrets couplés à des états continus, ceci quelle que soit la nature des continuums ou des interactions V et D . La dépendance en énergie de toute grandeur physique $A(E)$ peut s'écrire sous la forme du produit $c(E)\cdot a(E)$ où $c(E)$ est caractéristique des propriétés des fonctions d'onde exactes $|\Psi_E)$ et $a(E)$ dépend de la grandeur A étudiée. Dans ce mémoire nous désignons sous le nom d'interférences entre "voies d'autoionisation " (respectivement entre "voies de photoionisation") les interférences apparaissant dans la densité d'états $c(E)$ (respectivement la fonction $a(E)$), ceci quelle que soit la nature des interactions mises en jeu.

La Figure 2 présente des exemples de profils obtenus dans l'excitation de deux états autoionisés $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ d'énergie E_1 et E_2. On suppose que le continuum est sans structure et qu'il s'étend infiniment loin $(F_{ij}(E) = 0)$; de plus il n'y a pas de couplage direct entre les deux états discrets $(V_{12} = 0)$. Par conséquent $\bar{E}_1 \approx E_1$ et $\bar{E}_2 \approx E_2$. Les deux résonances supposées isolées sont caractérisées par leurs largeurs et leurs paramètres de Fano. On a choisi les valeurs, en unités arbitraires : $\Gamma_{11} = 6{,}28.10^{-4}$, $\Gamma_{22} = 1{,}57.10^{-4}$ et on a fixé $|q_1| = |q_2| = 1{,}59$. Les profils étudiés correspondent à différentes valeurs de l'écart d'énergie $E_2 - E_1$ et à des combinaisons de signes différentes pour q_1 et q_2 .

L'influence du facteur $c(E)$ apparaît dans la forme globale du profil , quelles que soient les valeurs de q_1 et q_2 . Le facteur $c(E)$ dépend de l'écart $|E_2 - E_1|$ et est présenté en haut de la figure . Quand $|E_1 - E_2| \gg \frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}$ (Fig. 2-a : $E_1 - E_2 = 25\,\frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}$), le profil apparaît comme deux résonances bien séparées correspondant à chacun des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ interagissant seul avec le continuum donc de largeurs Γ_{11} et Γ_{22} .

Quand $E_1 - E_2$ diminue on ne peut plus distinguer les deux courbes: l'ensemble a une largeur globale dont l'ordre de grandeur est donné par Γ_+ . Quand $|E_1 - E_2| \lesssim \frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}$ les modifications profondes des largeurs des niveaux couplés font apparaître une résonance très étroite dont la largeur est liée à Γ_- et qui se superpose à un fond non plat dont la largeur est liée à Γ_+ $(\sim \Gamma_{11} + \Gamma_{22})$.

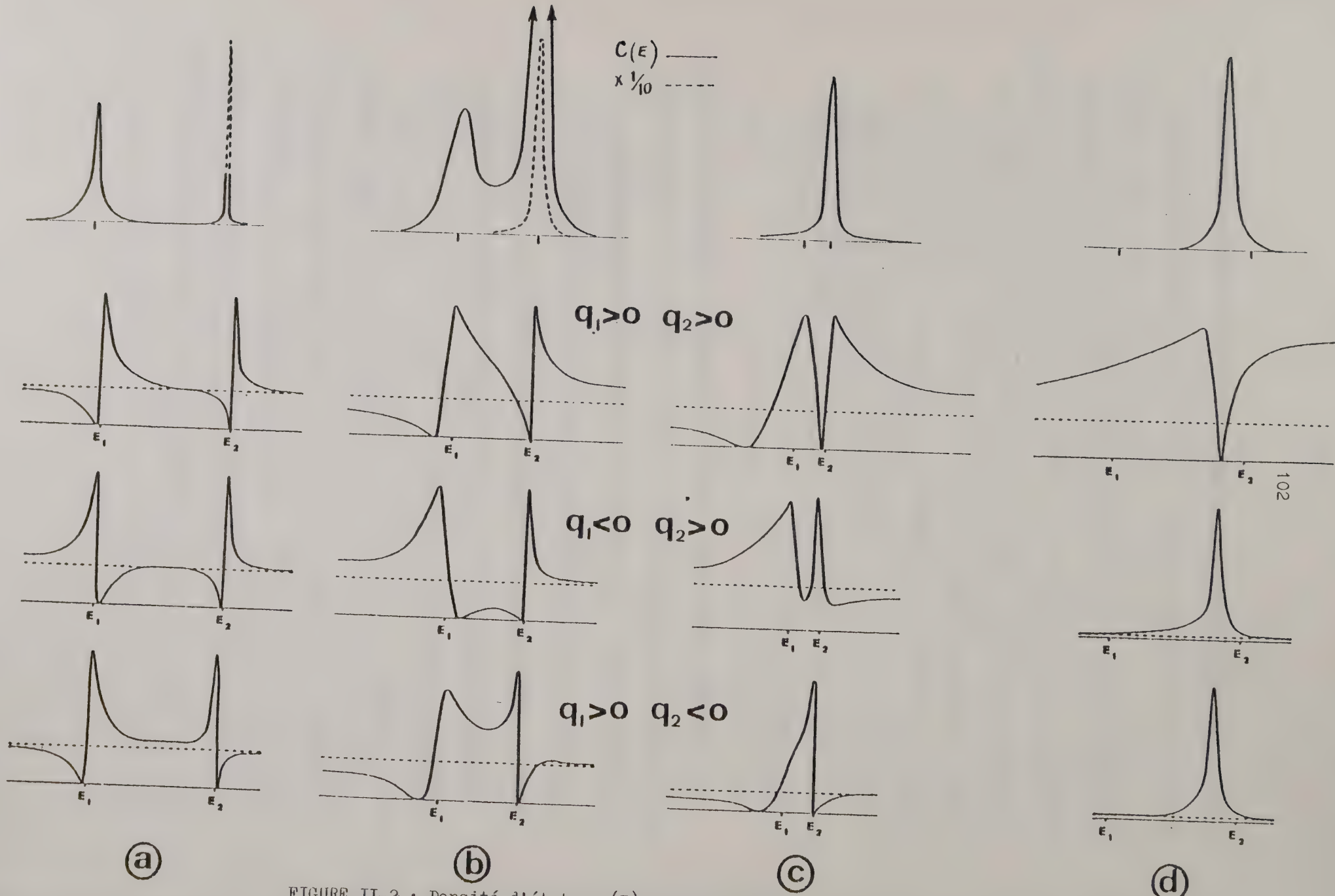


FIGURE II-2 : Densité d'états c(E) et densité de force d'oscillateur : Dépendance des profils pour deux raies couplées à un même continuum en fonction du paramètre $\frac{2|E_1-E_2|}{\Gamma_1+\Gamma_2}$.

L'influence du terme d'interférence $I(E)$ dépend explicitement des paramètres $\bar{q}_1$ et $\bar{q}_2$ qui caractérisent les résonances des niveaux $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ pris séparément.

Quand un seul niveau interagit avec un continuum le profil est dissymétrique avec un minimum nul qui indique une interférence destructive entre les voies d'absorption. Quand deux niveaux sont couplés au même continuum les positions des minimums nuls sont racines de l'équation du second degré $I(E) = 0$.

Quand $\bar{q}_1\,\bar{q}_2 > 0$ il y a toujours deux minimums nuls et l'un d'eux apparaît entre E_1 et E_2 .

Quand $\bar{q}_1\,\bar{q}_2 < 0$: soit $\bar{q}_1(\bar{E}_1 - \bar{E}_2) < 0$ et il y a toujours deux minimums nuls en dehors de l'intervalle $[\bar{E}_1, \bar{E}_2]$,

soit $\bar{q}_1(\bar{E}_1 - \bar{E}_2) > 0$ et quand

$$\left|\bar{E}_2 - \bar{E}_1 - \left(\bar{q}_2 \frac{\bar{\Gamma}_{22}}{2} - \bar{q}_1 \frac{\bar{\Gamma}_{11}}{2}\right)\right| < 2\sqrt{|\bar{q}_1\,\bar{q}_2|\frac{\bar{\Gamma}_{11}}{2}\frac{\bar{\Gamma}_{22}}{2}}$$

(Fig. 2-c et 2-d), les deux minimums nuls disparaissent.

Quand cette dernière relation n'est pas remplie les deux minimums nuls apparaissent : soit tous les deux dans l'intervalle $\bar{E}_1$, $\bar{E}_2$,

soit tous les deux à l'extérieur.

Le terme $I(E)$ est responsable des dissymétries creusées dans le profil général de la densité d'états.

Ainsi au voisinage de la résonance $\bar{E}_1$, associée à l'ionisation de l'état fondamental par l'intermédiaire de l'état discret $|\bar{\varphi}_1\rangle$, on peut écrire :

$$I(E) \sim [\bar{q}_1 \pi \bar{V}_1^2 (\bar{E}_1 - \bar{E}_2) + (E - \bar{E}_1)(\bar{q}_2 \pi \bar{V}_2^2 + \bar{E}_1 - \bar{E}_2)]^2 \quad .$$

Les deux termes contenus dans cette expression interfèrent donc de façon constructive ou destructive suivant que l'énergie E est inférieure ou supérieure à $\bar{E}_1$. Les interférences qui proviennent de la superposition de plusieurs voies de photoionisation à partir de l'état fondamental sont donc toutes contenues dans le facteur $I(E)$. Quand $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2| >> \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$ le profil est la superposition des deux profils individuels, quel que soit le signe de q . Entre chaque résonance on observe un fond plat qui correspond au continuum non perturbé. Les résonances ont pour largeur Γ_{11} et Γ_{22} et ont un minimum nul dont la position par rapport à la résonance dépend du signe de q . Au fur et à mesure que $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2|$ diminue les effets d'interférence entre voies de photoionisation deviennent importants . En particulier (cf. Fig. 2-b où $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2| \sim 5 \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$) les interférences sont destructives dans le domaine compris entre $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$ quand $\bar{q}_1 > 0$ et $\bar{q}_2 < 0$. Elles sont constructives dans les autres cas. Ces effets d'interférence induisent des modifications sur les largeurs apparentes : la largeur de la résonance associée au premier niveau augmente davantage que ne l'indique la largeur Γ_+ . Quand $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2|$ est de l'ordre de grandeur de $\frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$ ou plus petit (Fig. 2-c et 2-d) les profils sont très différents des profils individuels. Les effets associés aux termes d'interférence entre "voies d'autoionisation" sont alors prépondérants : ils font apparaître une résonance très étroite sur un fond continu très large. Les effets d'interférence entre "voies de photoionisation" modifient la

forme de la résonance étroite qui peut apparaître soit comme une fenêtre de transmission (Fig. 2-d, cas q_1 et $q_2 > 0$)*, soit comme une résonance aigüe dans le spectre d'absorption (Fig. 2-d, cas $q_1 q_2 < 0$).

---

* Quand $q_1 = q_2$ on peut montrer que pour $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2| << \frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{2}$, le profil se présente dans la zone $[\bar{E}_1, \bar{E}_2]$ comme un profil de Fano de largeur Γ_- et de paramètre $-\frac{1}{q_1}$. Selon la valeur de q_1, on observe une "fenêtre de transmission" très étroite (si $|q_1|$ est grand : $|q_1|\frac{\bar{\Gamma}_{11} + \bar{\Gamma}_{22}}{4} >> |\bar{E}_1 - \bar{E}_2|$) ou un "pic d'absorption" très fin si $|q_1|$ est petit. La différence importante entre ces deux types de spectre a été signalée dans un problème similaire portant sur la dissociation de molécules en présence d'un rayonnement électromagnétique intense [35]. La présence de résonances étroites traduit l'existence d'interférences presque totalement destructives entre "voies d'autoionisation", ce qui correspond à une stabilisation des niveaux autoionisés (§.2-1) La structure observée peut se présenter comme un minimum ou un maximum d'absorption, les interférences entre "voies de photoionisation" ayant des caractères différents.

1.6 Spectre de "photoélectrons".

Reprenons l'analyse de $J_\infty(E)$ représentant la probabilité de trouver le système, au bout d'un temps t infiniment grand, dans l'état $|\varphi_E\rangle$ associé à l'hamiltonien non perturbé H_0, le système étant préparé à l'instant initial dans l'état $|\varphi_1\rangle$. Dans le paragraphe 1.3.2 nous avons choisi de désigner $J_\infty(E)$ sous le nom de spectre énergétique de "photoélectrons".

1.6.1 Propriétés générales.

La quantité $J_\infty(E) = |a_1(E)|^2$ est le produit de deux termes :

- la densité d'états $c(E)$;
- le terme $(V_1(E-E_2') + V_2(V_{12}+F_{12}))^2$ qui s'annule en

$$E_0 = E_2' - \frac{V_2}{V_1}(F_{12}+V_{12}) \quad . \tag{24}$$

Ce minimum nul traduit l'existence d'interférences totalement destructives entre "voies de photoionisation", c'est-à-dire entre l'ionisation directe de l'état $|\varphi_1\rangle$ et l'ionisation par l'intermédiaire de l'état $|\varphi_2\rangle$: il s'agit de la généralisation dans le cas de couplages d'intensité quelconque, du minimum nul observé dans le profil de Fano correspondant à l'excitation en champ faible de l'état autoionisé $|\varphi_2\rangle$.

La forme de la courbe $J_\infty(E)$ dépend essentiellement des positions relatives du minimum nul E_0 et des positions $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$ des lorentziennes dont le produit définit $c(E)$. En particulier si $c(E)$ présente deux résonances lorentziennes bien séparées

$$|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-| \gg \frac{\Gamma_+ + \Gamma_-}{2} \qquad (\text{ou } |\bar{E}_1 - \bar{E}_2| \gg \frac{\bar{\Gamma}_{11}+\bar{\Gamma}_{22}}{2})$$

au voisinage de chacune de ces deux résonances $J_\infty(E)$ a l'allure d'un profil de Fano : chacun de ces profils a pour expression

$$E \sim \mathcal{E}_\pm \quad : \quad J_\infty(E) \sim \frac{V_1^2}{|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-|^2} \frac{(\varepsilon + q_\pm)^2}{1 + \varepsilon_\pm^2}$$

avec $$\varepsilon_\pm = \frac{E - \mathcal{E}_\pm}{\Gamma_\pm / 2}$$

et $$q_\pm = \frac{2}{\Gamma_\pm} (\mathcal{E}_\pm - E_0) \quad .$$

L'asymétrie de chaque profil dépend de la valeur du paramètre $q_\pm$. En particulier quand $\mathcal{E}_+$ (ou $\mathcal{E}_-$) se rapproche de E_0 , le pic centré en $\mathcal{E}_+$ (ou $\mathcal{E}_-$) devient très dissymétrique (q_+ ou q_- étant voisin de l'unité).

Dans le paragraphe 1.6 nous négligeons en général les termes F_{ij} correspondant au couplage indirect des états discrets par l'intermédiaire des états du continuum non résonnants.

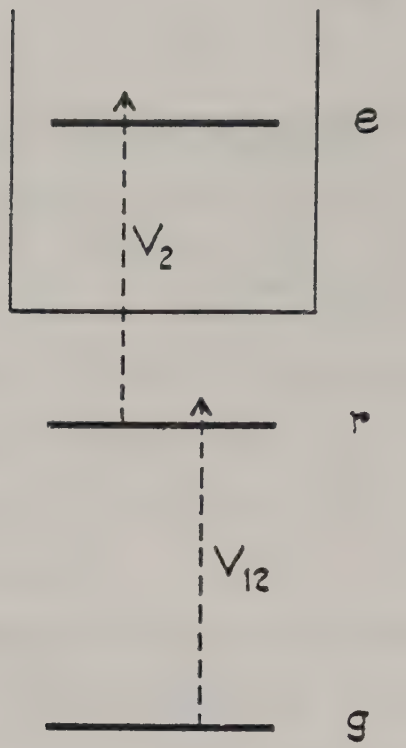
1.6.2 Exemples.

On peut étudier avec plus de précision l'allure du spectre de "photoélectrons" dans quelques situations expérimentales différentes.

1.6.2.a Ionisation résonnante à deux photons.

Considérons tout d'abord le cas de l'ionisation résonnante à deux photons [28]. L'hamiltonien H décrit le système atome plus champ électromagnétique en interaction. Les états propres de H_0 sont les états du système atome plus champ libre. L'état $|\varphi_1\rangle = |g, n\omega\rangle$ est identifié à l'état atomique fondamental $|g\rangle$, d'énergie E_g , plus

a)



$|\varphi_E\rangle = |e,(n-2)\omega\rangle$

$E = E_e + (n-2)\hbar\omega$

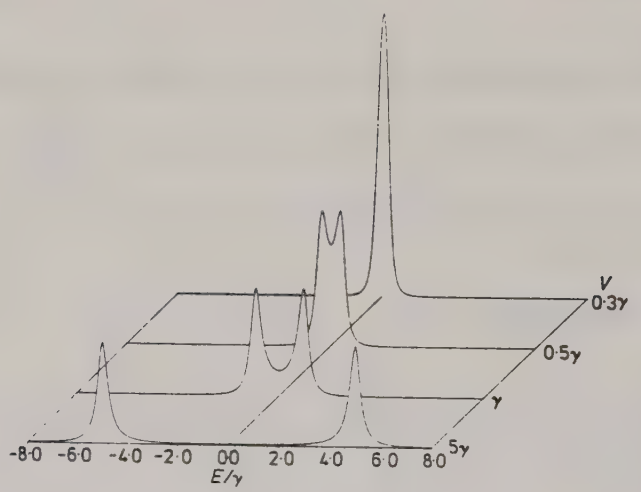
$|\varphi_2\rangle = |r,(n-1)\omega\rangle$

$E_2 = E_r + (n-1)\hbar\omega$

$|\varphi_1\rangle = |g,n\omega\rangle$

$E_1 = E_g + n\hbar\omega$

b)



"Spectre de photoélectrons" en fonction de l'énergie du photoélectron E_e pour un désaccord nul $E_r - E_g = \hbar\omega$ et pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse I. $\gamma = 2\pi V_2^2 \propto I$ $V = V_{12} \propto \sqrt{I}$ [d'après Réf.28].

Figure II-3

Ionisation résonnante à deux photons.

n photons de pulsation ω dans le même mode du champ. Dans l'approximation de l'onde tournante, $|\varphi_1\rangle$ est seulement couplé aux états du continuum $|\varphi_E\rangle = |e,(n-2)\omega\rangle$ (où $|e\rangle$ est un état du continuum atomique associé à un photoélectron d'énergie cinétique E_e) :

- soit directement par ionisation à deux photons non résonnante, associée à un hamiltonien $H_{eff}^{(2)}$,

- soit par l'intermédiaire de l'état relais $|\varphi_2\rangle = |r,(n-1)\omega\rangle$ (où $|r\rangle$ est un état atomique excité d'énergie E_r couplé à $|g\rangle$ et à $|e\rangle$ par des transitions à un photon). Les états $|\varphi_1\rangle$, $\langle\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_E\rangle$ ont pour énergie : $E_1 = E_g + n\hbar\omega$

$$E_2 = E_r + (n-1)\hbar\omega$$

$$E = E_e + (n-2)\hbar\omega \quad .$$

Quand l'ionisation à deux photons est résonnante : $E_1' - E_2' \sim E_1 - E_2 = 0$ on peut négliger en première approximation l'ionisation à deux photons non résonnante et le couplage V_1 est nul (cf. Fig. 3-a). Dans ce cas $J_\infty(E) = V_2^2 (V_{12} + F_{12})^2 \times c(E)$ et le spectre de photoélectrons est proportionnel à la densité d'états $c(E)$. L'allure de ce spectre dépend du rapport $V_{12}/\Gamma_{22} = V/\gamma$ (cf. fin du §.1-4, où on a $\Gamma_{11} = 0$ car $V_1 = 0$). Or $V_{12} \propto \langle g|D|r\rangle \sqrt{I}$ et $\Gamma_{22} \propto |\langle r|D|e\rangle|^2 I$ où D est l'opérateur dipolaire électrique et I l'intensité du champ électromagnétique ; le rapport V/γ varie donc comme $\frac{1}{\sqrt{I}}$.

Pour $V_{12} \ll \Gamma_{22}$ le profil ne présente qu'une résonance large

$$J_\infty(E) \sim \frac{V_2^2 \, V_{12}^2}{\left[(E-E_1')^2 + \left(\frac{\Gamma_{22}}{2}\right)^2\right]\left[(E-E_1')^2 + \frac{4V_{12}^4}{\Gamma_{22}^2}\right]}$$

Par contre quand V_{12}/Γ_{22} croît, le spectre se dédouble et pour une valeur très grande de ce rapport on observe deux lorentziennes de hauteur égale , de largeur $\frac{\Gamma_{22}}{2}$ centrées en $E = E_1 \pm V_{12}$.

$$V_{12} >> \Gamma_{22}$$

$$J_\infty(E) \sim \frac{V_2^2}{4}\left[\frac{1}{(E-E_1'-V_{12})^2+\left(\frac{\Gamma_{22}}{4}\right)^2}+\frac{1}{(E-E_1'+V_{12})^2+\left(\frac{\Gamma_{22}}{4}\right)^2}\right]$$

La Figure 3-b, publiée par Knight [28] présente divers spectres de photoélectrons correspondant à un désaccord nul et à différentes valeurs du rapport V_{12}/Γ_{22} .

Le dédoublement qui apparaît dans les spectres de photoélectrons est directement lié à l'effet Autler-Townes [24] : sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique intense on observe un dédoublement des deux niveaux $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ de l'atome habillé.

Cet effet n'apparaît ici que pour des intensités lumineuses suffisamment faibles. En fait ce modèle n'est pas adapté à la description d'une expérience réaliste puisqu'il néglige les largeurs radiatives des états $|g\rangle$ et $|r\rangle$ qui, pour des intensités faibles, sont supérieures à l'écart entre les deux composantes du doublet. De plus, le modèle ne tient pas compte de la forme et de la durée de l'impulsion lumineuse.

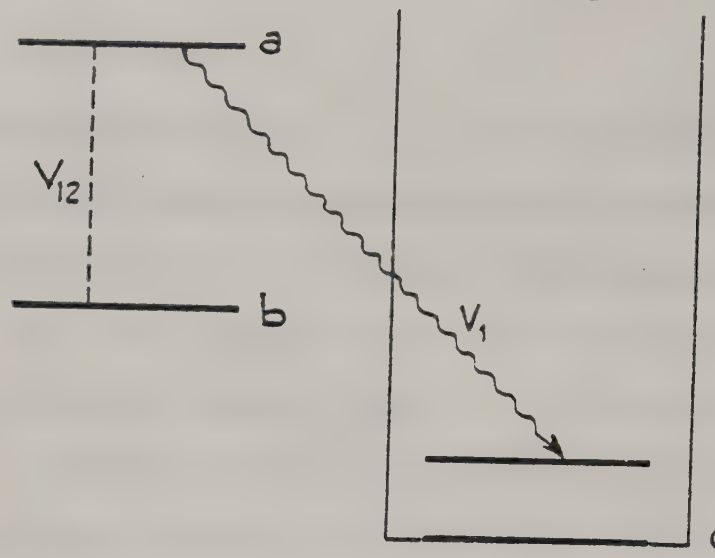
1.6.2.b Effet Autler-Townes optique : spectres de fluorescence.

L'analyse spectrale des spectres de fluorescence observés dans l'étude de l'effet Autler-Townes optique [52] conduit à des résultats

différents. On étudie dans ce cas (Fig. 4-a) le spectre de fluorescence correspondant à l'émission d'un photon de pulsation ω vers l'état atomique $|c\rangle$ à partir d'un état atomique excité $|a\rangle$; l'état $|a\rangle$ est couplé à un autre état atomique $|b\rangle$ par un rayonnement laser, monochromatique intense de pulsation ω_L . On peut également utiliser un premier laser pour saturer la transition atomique entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ et un deuxième laser de faible puissance (faisceau sonde) pour mesurer l'absorption sur une transition ayant un niveau commun avec la transition saturée. Les états propres de l'hamiltonien décrivant l'atome et le champ non couplés sont les deux états discrets $|\varphi_1\rangle = |a,(n-1)\omega_L\rangle$ et $|\varphi_2\rangle = |b,n\omega_L\rangle$. Les états du spectre continu correspondent à l'état atomique $|c\rangle$ plus n photons d'énergie $\hbar\omega_L$ et un photon d'énergie $\hbar\omega$ variable. Dans ce modèle simple on suppose que le couplage V_2 est négligeable et que le système se trouve dans l'état $|\varphi_1\rangle$ à l'instant initial. Dans ce cas le numérateur apparaissant dans l'expression $J_\infty(E)$ est une fonction de l'énergie : $V_1^2(E-E_2')^2$. Le couplage V_{12} entre les deux états discrets est proportionnel à la racine carrée de l'intensité I du laser et Γ_{11} , indépendant de I , est relié à la probabilité de transition entre les états atomiques $|a\rangle$ et $|c\rangle$. On étudie le cas d'un couplage résonnant entre les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ $(E_1' = E_2')$. Dans ce cas, pour une intensité I faible du faisceau saturant, le profil est décrit par

$$V_{12} \ll \Gamma_{11} \qquad J_\infty(E) = V_1^2 \frac{(E - E_2')^2}{\left[(E-E_2')^2 + \left(\frac{\Gamma_{11}}{2}\right)^2\right] \times \left[(E-E_2')^2 + \frac{4V_{12}^4}{\Gamma_{11}^2}\right]}$$

a)



$|\varphi_1\rangle = |a,(n-1)\omega_L\rangle$

$E_1 = E_a + (n-1)\hbar\omega_L$

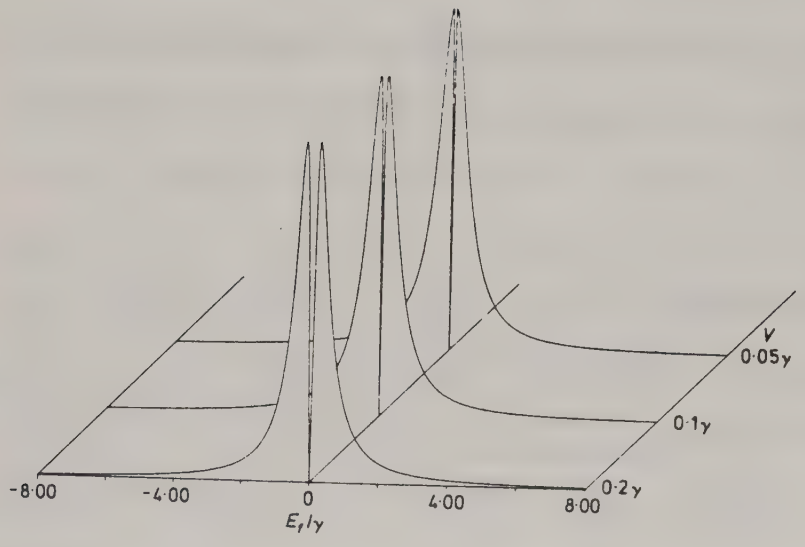
$|\varphi_2\rangle = |b,n\omega_L\rangle$

$E_2 = E_b + n\hbar\omega_L$

$|\varphi_E\rangle = |c,(n-1)\omega_L,\omega\rangle$

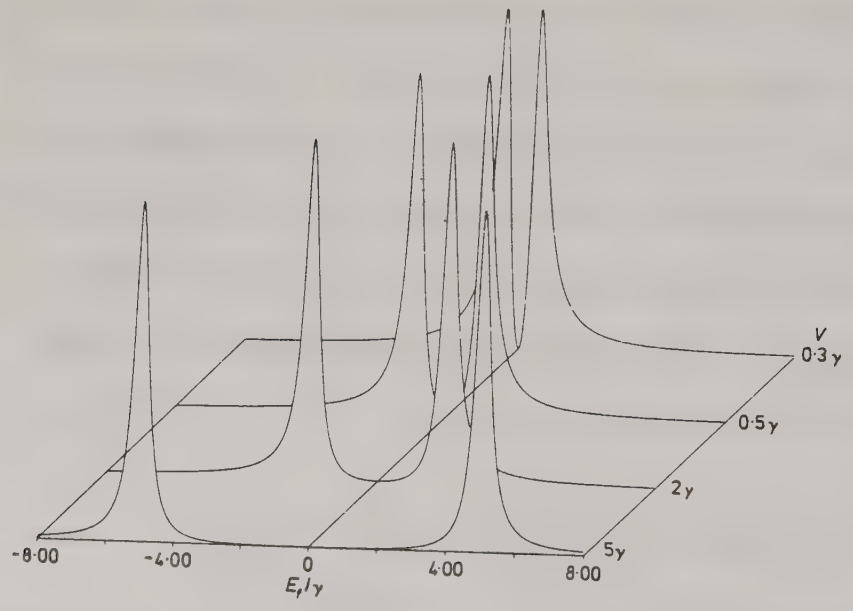
$E = E_c + (n-1)\hbar\omega_L + \hbar\omega$

b)



I faible

c)



I fort

"Spectre de photoélectrons", en fonction de l'énergie E_f du photon de fluorescence $E_f = E_a - E_b - \hbar\omega$, pour différentes intensités I du faisceau saturant ω_L résonnant $E_a - E_b = \hbar\omega_L$: $\gamma = 2\pi\ V_1^2 = cte$; $V = V_{12} \propto \sqrt{I}$ [d'après Réf. 30]

Figure II-4 : Effet Autler-Townes optique. Spectre de fluorescence.

Il s'agit d'une lorentzienne large de demi-largeur $\frac{\Gamma_{11}}{2}$, creusée en son centre par un trou d'absorption de demi-largeur $2V_{12}^2/\Gamma_{11}$.

Par contre dans le cas d'une intensité forte

$$V_{12} \gg \Gamma_{11}$$

$$J_\infty(E) = V_1^2(E-E_2')^2\left[\frac{1}{(E-E_2'+V_{12})^2+\left(\frac{\Gamma_{11}}{4}\right)^2}+\frac{1}{(E-E_2'-V_{12})^2+\left(\frac{\Gamma_{11}}{4}\right)^2}\right]$$

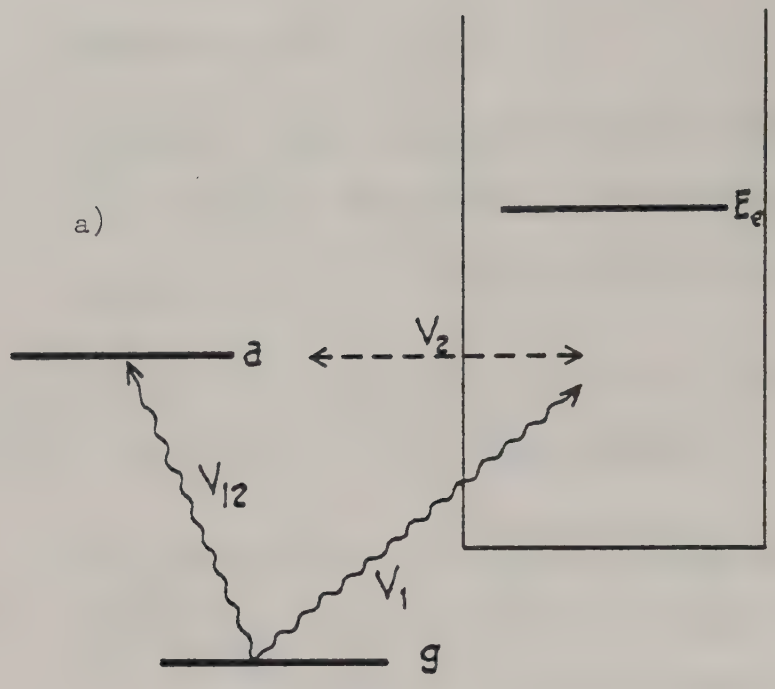
le spectre de fluorescence présente deux profils de Fano centrés en $\mathcal{E}_\pm = E_2' \pm V_{12}$, de demi-largeur $\frac{\Gamma_{11}}{2}$ et de paramètre $q_\pm = \frac{\pm V_{12}}{\Gamma_{11}/4}$; $q_\pm$ est très grand et le profil est presque lorentzien.

Les Figures 4-b et 4-c, publiées par Knight [30] présentent l'analyse en énergie des spectres de fluorescence pour différentes intensités I du rayonnement saturant ω_L . Pour une intensité I faible, le spectre de fluorescence présente en son centre un minimum très prononcé (Fig. 4-b).

1.6.2.c Excitation d'un état autoionisé par un rayonnement intense.

Un autre exemple correspond à l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser intense.

Dans ce cas l'hamiltonien non perturbé est l'hamiltonien atomique plus l'hamiltonien du champ libre. Rzazewski et Eberly [33] étudient, dans un système atomique dont l'état $|a\rangle$ est autoionisé par un couplage coulombien avec les états du continuum atomique $|E_e\rangle$, la photoionisation, à partir d'un état fondamental $|g\rangle$, par un rayonnement lumineux d'intensité quelconque et de pulsation ω_L .



$|\varphi_E\rangle = |E_e, (n-1)\omega_L\rangle$

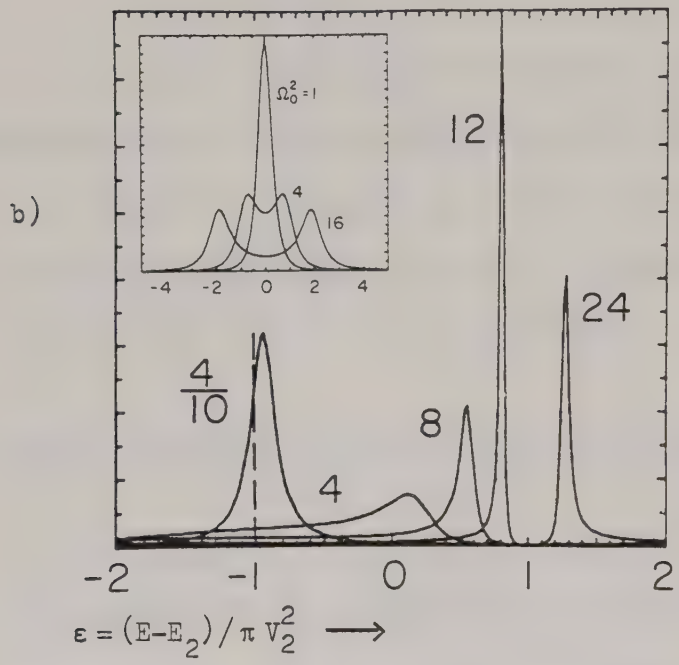
$E = E_e + (n-1)\hbar\omega_L$

$|\varphi_2\rangle = |E_a, (n-1)\omega_L\rangle$

$E_2 = E_a + (n-1)\hbar\omega_L$

$|\varphi_1\rangle = |E_g, n\ \omega_L\rangle$

$E_1 = E_g + n\hbar\omega_L$



"Spectre de photoélectrons" en fonction de l'intensité du rayonnement laser notée $\Omega_0^2 = 4(q^2+1)\frac{V_1^2}{V_2^2}$ où $q = \frac{V_{12}+F_{12}}{\pi V_1 V_2} = -1$. L'excitation est non résonnante : $E_2 - E_1 = \pi V_2^2$. Le phénomène de "convergence" apparaît en $\varepsilon = +1$ pour $\Omega_0^2 = 16$ [d'après Réf. 33]. Le coin supérieur présente le cas d'une excitation résonnante $E_1 = E_2$ et $q \gg 100$.

Figure II-5

Excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser intense.

On considère les deux niveaux discrets (Fig. 5-a)

$$|\varphi_1\rangle = |g, n\omega_L\rangle$$
$$|\varphi_2\rangle = |a, (n-1)\omega_L\rangle$$

où n est le nombre d'occupation d'un mode du champ électromagnétique. Ces deux niveaux sont en interaction avec le continuum $|\varphi_E\rangle = |E_e, (n-1)\omega_L\rangle$. Les couplages des deux niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ avec le continuum $|\varphi_E\rangle$ sont de nature tout à fait différente. Le couplage V_1 est un couplage dipolaire électrique et l'élément de matrice de ce couplage est proportionnel à la racine carrée de l'intensité du champ électromagnétique, $\sqrt{I}$, et à $\langle g|D|E_e\rangle$ où D est l'opérateur dipolaire électrique. Le couplage V_2 est un couplage coulombien, indépendant du champ, entre l'état $|a\rangle$ et le continuum $|E_e\rangle$; Γ_{22} est égal à la largeur de l'état autoionisé $|a\rangle$. Le couplage direct V_{12} est proportionnel à $\langle g|D|a\rangle$ et à $\sqrt{I}$. On remarque de plus que le paramètre $q = \frac{V_{12} + F_{12}}{\pi V_1 \cdot V_2}$ est dans ce cas indépendant de l'intensité du champ. C'est exactement le paramètre de Fano qui caractérise le profil d'absorption quand le rayonnement lumineux est peu intense (cf. Chapitre I §.3.2.2).

La forme de ce profil représente en champ quelconque les variations en énergie de l'interaction de l'état fondamental avec le continuum perturbé par l'état $|a\rangle$. Le spectre de "photoélectron" s'exprime à l'aide du paramètre de Fano q .

$$J_\infty(E) = \frac{V_1^2 \left(E - E_2' + \frac{q}{2}\Gamma_{22}\right)^2}{|E - E_+|^2 \, |E - E_-|^2}$$

où E_- , E_+ et V_1^2 dépendent de l'intensité lumineuse.
On retrouve que $J_\infty(E)$ s'annule en $E_0 = E_2' - \frac{q}{2}\Gamma_{22}$.

La dépendance en énergie du spectre de photoélectrons peut être étudiée dans quelques cas extrêmes correspondant à la résonance $E'_1 = E'_2$.

Quand l'intensité du rayonnement est faible, c'est-à-dire quand la probabilité d'ionisation directe de l'état fondamental $|g\rangle$ est très inférieure à la probabilité d'autoionisation de l'état excité $|a\rangle$ le spectre de photoélectrons a pour expression

$$\Gamma_{11}\, q^2 \ll \Gamma_2$$

$$E'_1 = E'_2$$

$$J_\infty(E) = \frac{V_1^2}{\left[(E-E'_2)^2 + \left(\frac{q^2\Gamma_{11}}{2}\right)^2\right]} \; \frac{(E-E'_2+\frac{q}{2}\,\Gamma_{22})^2}{\left[(E-E'_2)^2 + \left(\frac{\Gamma_{22}}{2}\right)^2\right]}$$

$J_\infty(E)$ présente donc une lorentzienne étroite de largeur $q^2\Gamma_1$ centrée en E'_2 ; les ailes de ce profil sont modifiées par la présence du second terme décrivant un profil de Fano de largeur Γ_{22} et de paramètre q . Quand q est grand, les ailes du profil représentent une lorentzienne centrée E_2 et de largeur Γ_{22} .

A forte intensité, Γ_{11} est beaucoup plus grand que Γ_{22} . Si de plus q n'est pas trop grand :

$$\Gamma_{11} \gg \Gamma_{22}\, q^2$$

$$J_\infty(E) = \frac{V_1^2\,[E-E'_2+\frac{q}{2}\,\Gamma_{22}]^2}{\left\{[E-E'_1-\Gamma_{22}\,q]^2+\frac{\Gamma_{11}^2}{4}\right\}\left\{(E-E'_2+\Gamma_{22}\,q)^2+\frac{\Gamma_{22}^2 q^4}{4}\right\}} \quad .$$

Si par contre q est infiniment grand

$$q \gg 1$$

$$\Gamma_{11} \gg \Gamma_{22}$$

$$J_\infty(E) = V_1^2\, q^2\, \frac{\Gamma_{22}^2}{4} \left[\frac{1}{(E-E'_2-\frac{\Gamma_{12}}{2}\,q)^2+\left(\frac{\Gamma_{11}}{4}\right)^2} + \frac{1}{(E-E'_1+\frac{\Gamma_{12}}{2}\,q)^2+\left(\frac{\Gamma_{11}}{4}\right)^2}\right.$$

Le spectre de photoélectrons présente deux résonances ayant un profil lorentzien de même amplitude et même largeur $\frac{\Gamma_{11}}{2}$ dont l'écart $\Delta E = |q|\ \Gamma_{12}$ croît comme $\sqrt{I}$: il s'agit de l'effet Autler-Townes .

Dans le paragraphe suivant nous analysons plus en détail le "spectre de photoélectrons" obtenu dans l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser plus ou moins intense.

1.6.3 Interaction de l'état discret $|\varphi_1\rangle$ avec le continuum "structuré" par l'interaction avec l'état discret $|\varphi_2\rangle$.

Il est possible de présenter le problème de l'interaction de deux niveaux avec un continuum en le regardant comme l'interaction d'un niveau discret couplé avec un continuum "structuré" en quelque sorte par l'interaction avec le deuxième niveau [32, 33]. Ce problème est équivalent à l'étude de l'interaction d'un niveau discret avec un continuum dont les variations sont rapides sur un domaine fini (on continue néanmoins à se placer loin du seuil du continuum) : il s'agit alors d'un continuum sans effet de bord, mais "non plat". Ce processus de diagonalisation en deux étapes est particulièrement bien adapté à l'étude de l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser intense, car dans cet exemple les deux couplages sont de nature différente. Utilisant le formalisme de Fano, on peut construire les états propres $|\Phi_E)$ diagonalisant l'hamiltonien atomique total sur la base correspondant aux états continus $|\varphi_E\rangle$ et à l'état autoionisé $|a\rangle$. L'hamiltonien atome plus champ en interaction sera alors étudié en utilisant la base $|\Phi_E)$, $|g\rangle$ ces différents états étant couplés par le rayonnement, décrit par l'opérateur transition D .

Les états propres du continuum structuré par l'état $|\varphi_2\rangle$ s'écrivent alors (§.I.3.2.1) :

$$|\Phi_E) = a_2(E)\ |\varphi_2\rangle + \int b_{E'}(E)\ |\varphi_{E'}\rangle\ dE'$$

où $$a_2^2(E) = \frac{V_2^2}{(E - E_2 - F_{22})^2 + \pi^2\ V_2^4} \quad ; \quad F_{22} = PP \int \frac{V_2^2(\varepsilon)}{E - \varepsilon}\ d\varepsilon$$

représente le déplacement de ce niveau $|\varphi_2\rangle$ dû au couplage avec le continuum. De plus

$$b_{E'}(E) = a_2(E)\ V_2(E') \left(\frac{PP}{E - E'} + \frac{E - E_2 - F_{22}}{V_2^2(E)}\ \delta(E - E') \right) .$$

L'état $|\varphi_1\rangle$ est couplé avec le continuum $|\Phi_E)$: l'élément de matrice de ce couplage dépend de l'énergie et s'écrit

$$\mathcal{V}_1(E) = \langle\varphi_1|H|\Phi_E) = a_2(E)\ V_{12} + \int b_{E'}(E)\ V_1(E')\ dE' .$$

Si on pose $q = \frac{V_{12} + F_{12}}{\pi\ V_1\ V_2}$, par analogie avec le traitement du paragraphe I-3 :

$$\mathcal{V}_1^2(E) = V_1^2(E)\ \frac{\left(q + \frac{E - E_2 - F_{22}}{\pi\ V_2^2} \right)^2}{1 + \left(\frac{E - E_2 - F_{22}}{\pi\ V_2^2} \right)^2} \quad . \tag{25a}$$

On peut alors développer l'état propre du système total $|\Psi_E)$ sur la base de $|\varphi_1\rangle$ et $|\Phi_E)$

$$|\Psi_E) = a_1(E)\ |\varphi_1\rangle + \int c_{E'}(E)\ |\Phi_{E'}\rangle\ dE'$$

où $$a_1^2(E) = \frac{\mathcal{V}_1^2(E)}{(E - E_1 - F(E))^2 + \pi^2 \mathcal{V}_1^4(E)} \tag{26a}$$

avec $$F(E) = PP \int \frac{\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)}{E - \varepsilon}\ d\varepsilon \quad . \tag{27a}$$

Dans cette expression $\mathcal{V}_1^2(E)$ et $F(E)$ sont deux fonctions de l'énergie dont on ne peut pas négliger les variations qui sont importantes dans un domaine de l'ordre de $\Gamma_2 = 2\pi V_2^2$. De plus on ne peut pas considérer que l'interaction entre $|\varphi_1\rangle$ et le continuum structuré $|\Phi_E)$ est faible.

On calcule $F(E)$ en développant $\mathcal{V}_1^2(E)$ sous la forme

$$\mathcal{V}_1^2(E) = V_1^2(E) + V_1^2(E)\,\frac{q^2 + 2q\left(\dfrac{E - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right) - 1}{1 + \left(\dfrac{E - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right)^2} \quad . \qquad (25b)$$

Dans le deuxième terme, dont les variations rapides sont limitées à un domaine de largeur Γ_2 centré en $E_2' = E_2 + F_{22}$ et qui au-delà décroît vers 0, on peut garder $V_1^2(E)$ constant. $F(E)$ est donc constitué de la somme de deux termes

- $PP \int \dfrac{V_1^2(\varepsilon)}{E - \varepsilon}\, d\varepsilon$ qui est égal à $F_{11}(E)$, le déplacement du niveau $|\varphi_1\rangle$ quand il est seul couplé au continuum initial $|\varphi_E\rangle$. Le continuum initial ne présentant aucune structure $|F_{11}(E)|$ est petit et varie régulièrement avec l'énergie ;

- et $\mathcal{F}_1(E) = V_1^2 \cdot PP \int \dfrac{q^2 + 2q\left(\dfrac{\varepsilon - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right) - 1}{1 + \left(\dfrac{\varepsilon - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right)^2} \dfrac{d\varepsilon}{E - \varepsilon}$ dont on étend les bornes d'intégration de $-\infty$ à $+\infty$ et qui est donc égal à

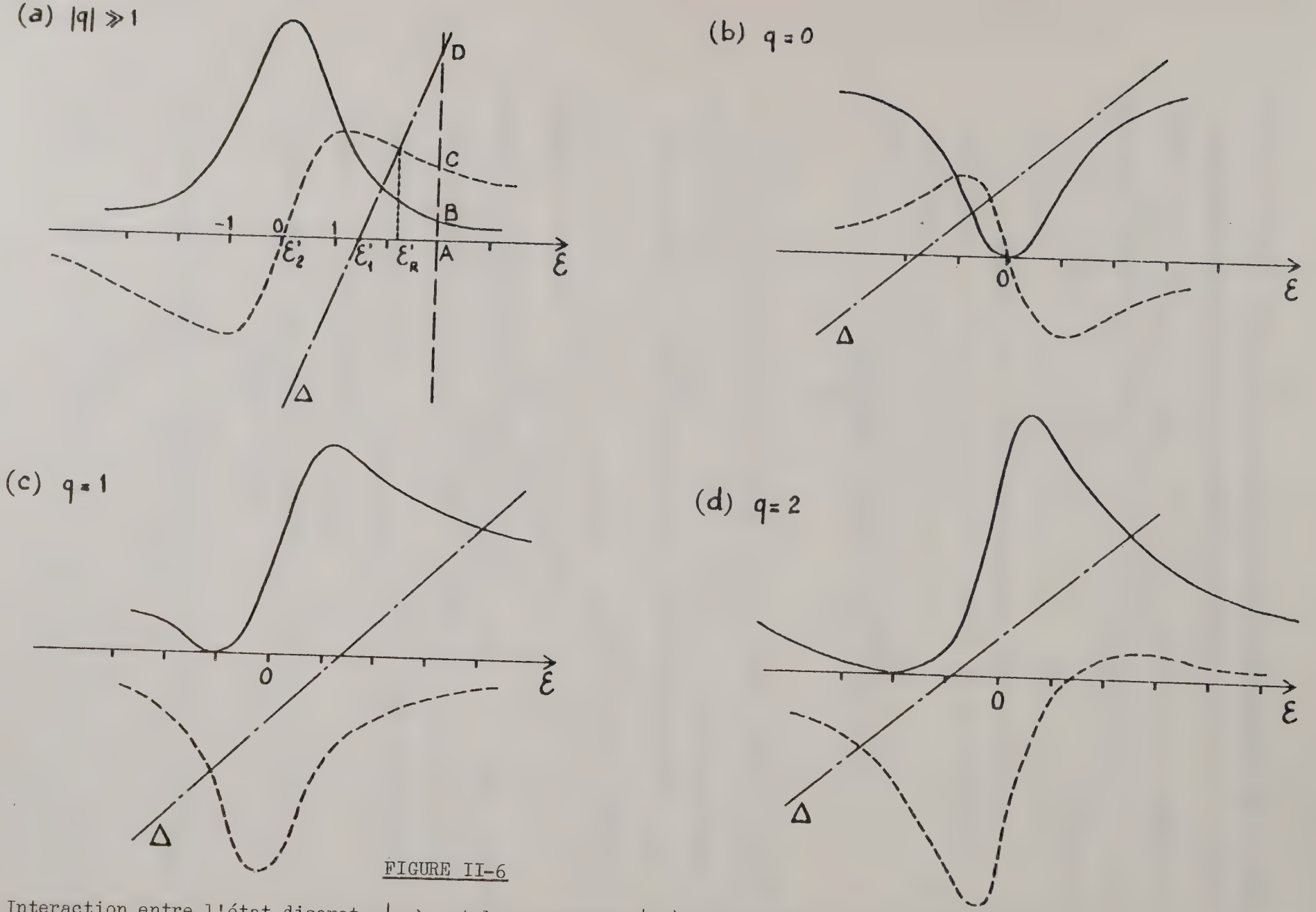


FIGURE II-6

Interaction entre l'état discret $|\varphi_1\rangle$ et le continuum $|\Phi_E\rangle$ "structuré" par l'interaction avec l'état discret $|\varphi_2\rangle$

—— $\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)/V_1^2$: intensité du couplage , ---- $\mathcal{F}_1(\varepsilon)/\pi\ V_1^2$: déplacement de l'état $|\varphi_1\rangle$, -·-·- Δ : droite $y = (\varepsilon-\varepsilon')V^2/V^2$

$$\mathcal{F}_1(E) = \pi V_1^2 \frac{\left(\frac{E - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right)(q^2-1) - 2q}{\left(\frac{E - E_2 - F_{22}}{\pi V_2^2}\right)^2 + 1} \quad . \qquad (27b)$$

Ce terme exprime le déplacement du niveau $|\varphi_1\rangle$ dû à la partie rapidement variable du continuum $|\Phi_E)$.

On a alors $$a_1^2(E) = \frac{\mathcal{V}_1^2(E)}{(E - E_1 - F_{11} - \mathcal{F}_1(E))^2 + \pi^2 \mathcal{V}_1^4(E)} \quad . \qquad (26b)$$

Cette expression analytique est équivalente à l'expression $J_\infty(E)$ donnée plus haut (Eq. 21), mais elle ne fait pas intervenir E_+ et E_- . On a tracé sur la Figure 6 les variations de $\frac{\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)}{V_1^2}$ et $\frac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$ en fonction de l'énergie réduite.

$\varepsilon = \frac{E - E_2'}{\pi V_2^2}$ (ces quantités sont indépendantes de l'intensité du couplage V_1) pour 4 valeurs du paramètre q .

$\frac{\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)}{V_1^2}$ se présente sous la forme d'un profil de Fano dissymétrique de largeur 1 avec un minimum nul en $\varepsilon = -q$.

Pour $|q| \neq 1$, $\frac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$ a l'allure d'une courbe de dispersion dissymétrique.

Pour $|q| = 1$, $\frac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$ est une courbe de Lorentz.

Utilisant la méthode développée par Cohen-Tannoudji [40], on peut représenter graphiquement la fonction $a_1^2(E)$. On considère les intersections de la droite verticale d'abscisse $\varepsilon = \frac{E - E_2'}{\pi V_2^2}$ avec :

- l'axe des abscisses : point A

- la courbe $\dfrac{\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)}{V_1^2}$: point B

- la courbe $\dfrac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$: point C

- la droite Δ de pente $\dfrac{V_2^2}{V_1^2} = \dfrac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$ passant par le point D :

$$\varepsilon_1' = \frac{E_1' - E_2'}{\pi V_2^2} \qquad \Delta = \frac{V_2^2}{V_1^2}(\varepsilon - \varepsilon_1')$$ (Voir Figure 6a).

On peut alors écrire :

$$a_1^2(E) = \frac{1}{\pi^2 V_1^2} \frac{(AB)}{[(CD)^2 + (AB)^2]} \quad . \tag{26c}$$

Les variations essentielles de $a_1^2(E)$ apparaissent au voisinage des zéros $E = E_R$ de l'équation $E - E_1 - F_{11} - \mathcal{F}_1(E) = 0$: dans ce cas (CD) est très petit et $a_1^2(E)$ présente en général un maximum.

Pour E voisin de E_R on peut écrire

$$E \sim E_R \quad a_1^2(E) \simeq \frac{\mathcal{V}_1^2(E_R)}{(E - E_R)^2 + \left[\dfrac{\pi \mathcal{V}_1^2(E_R)}{1 - \left(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE}\right)_{E_R}}\right]^2} \times \frac{1}{\left[1 - \left(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE}\right)_{E_R}\right]^2} \quad .$$

En première approximation $a_1^2(E)$ présente un profil lorentzien centré en $E = E_R$, de demi largeur $\gamma_R = \dfrac{\pi \mathcal{V}_1^2(E_R)}{1 - \left(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE}\right)_{E_R}}$, de hauteur $\dfrac{1}{\pi^2 \mathcal{V}_1^2(E_R)}$ et de poids $\left[1 - \left(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE}\right)_{E_R}\right]^{-1}$; cette approximation est valable tant que

l'on peut négliger les variations de $\mathcal{V}_1^2(E)$ sur un intervalle de l'ordre de γ_R . Dans le cas contraire le profil est nettement dissymétrique.

Cette méthode graphique permet de déterminer simplement l'allure de la courbe $a_1^2(E)$ donnant la dépendance en énergie du "spectre de photoélectrons". Elle est spécialement bien adaptée à l'analyse des spectres de photoionisation d'états autoionisés par un rayonnement laser intense [32, 33, 34] ; elle permet en particulier d'étudier l'évolution des profils observés dans le "spectre de photoélectrons" en fonction de l'intensité I du rayonnement lumineux. En effet lorsque I varie, le paramètre de Fano q décrivant l'état autoionisé reste constant (§.1.6.2.c) et il en est de même du couplage V_2 caractéristique de la probabilité d'autoionisation. Le seul paramètre variable est l'intensité du couplage V_1 qui est proportionnel à $\sqrt{I}$.

Quand $V_1^2 \ll V_2^2$, c'est-à-dire quand l'intensité du rayonnement laser est faible, la droite Δ est presque verticale et l'intersection ε'_R se trouve pratiquement en ε'_1 : Pour $E \sim E'_1$, $a_1^2(E)$ est une lorentzienne de largeur $\gamma_1 = 2\pi V_1^2 \dfrac{\left|q + \dfrac{E'_1 - E'_2}{\pi V_2^2}\right|^2}{1 + \left(\dfrac{E'_1 - E'_2}{\pi V_2^2}\right)^2}$ dans la mesure où on peut négliger le terme $\left(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE}\right)_{E_R} \propto q^2 \dfrac{V_1^2}{V_2^2}$ devant l'unité ; ceci est possible tant que $q^2 \Gamma_1 \ll \Gamma_2$. On généralise ainsi le résultat obtenu plus haut (§.1.6.2.c) dans le cas particulier où $E'_1 = E'_2$ et ce résultat est valable quelle que soit la valeur de $\delta = E'_2 - E'_1$ ($(\dfrac{d\mathcal{F}_1}{dE})_{E_R} \to 0$ si $|\delta| \to +\infty$).

L'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_1\rangle$ à l'instant t est la transformée de Fourier de $a_1^2(E)$. Son évolution est en première approximation exponentielle et la constante de temps est γ_1 . On peut alors définir une probabilité de transition par unité de temps pour l'état $|\varphi_1\rangle$ proportionnelle à γ_1 . Ce résultat n'est valable que pour des instants t vérifiant $\frac{1}{\Gamma_2} \ll t \ll \frac{1}{\gamma_1}$: en effet l'état $|\varphi_2\rangle$ est alors totalement ionisé et on peut négliger dans le calcul de la transformée de Fourier de $a_1^2(E)$ les contributions provenant des ailes $|E - E_1'| \gg \Gamma_2$.

Quand $(E_1' - E_2')$ varie, [c'est-à-dire quand la fréquence du laser varie, $\hbar\omega_L = (E_1' - E_2') - (Eg - Ea)$], γ_1 - c'est-à-dire la probabilité d'ionisation par unité de temps de l'état $|\varphi_1\rangle$ - dessine un profil de Fano centré en $E_1' = E_2'$, de largeur Γ_2 et de paramètre q ; on retrouve le résultat obtenu par la méthode de Fano [8] dans l'étude du spectre de photoionisation au voisinage d'un état autoionisé en présence d'un rayonnement lumineux peu intense.

Quand l'intensité I du rayonnement croît, la pente de la droite Δ diminue ; l'intersection ε_R' de cette droite avec la courbe $\frac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$ se déplace ; il en est de même pour le pic observé dans le spectre de "photoélectrons". La largeur de ce pic, qui est proportionnelle à $\mathcal{V}_1^2(E_R)$, se modifie donc. En particulier si la condition $-1 < \frac{\varepsilon_1'}{q}$ est vérifiée, c'est-à-dire si $\frac{E_1' - E_2'}{q} + \pi V_2^2 > 0$, pour une intensité I suffisante, ε_R' se rapproche du minimum nul du profil de Fano représentant la courbe $\frac{\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)}{V_1^2}$. Dans ce cas quand l'intensité I croît, la largeur du pic de photoélectrons diminue rapidement, s'annule pour

$\varepsilon'_R = -q$, puis croît de nouveau. Il existe donc une intensité critique I_c , associée à un couplage critique V_{1c}^2 pour lequel le pic apparaissant dans le spectre de photoélectrons est infiniment étroit et infiniment haut : on observe un phénomène d'interférences totalement destructives entre les "voies d'autoionisation", c'est-à-dire entre le processus direct d'ionisation de l'état $|\varphi_1\rangle$ ($|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_E\rangle$) et le processus indirect mettant en jeu l'état autoionisé $|\varphi_2\rangle$ ($|\varphi_1\rangle \rightarrow |\varphi_2\rangle \rightarrow |\varphi_E\rangle$) ; ces interférences destructives ont pour effet de stabiliser l'état $|\varphi_1\rangle$ [32, 33, 27]. Nous reviendrons sur ce phénomène de stabilisation dans le paragraphe suivant.

Au voisinage de cette intensité critique, la droite Δ coupe la courbe $\dfrac{\mathcal{F}_1(E)}{\pi V_1^2}$ en un point dont l'abscisse ε'_R est très voisine de $-q$. En ce point le couplage $\mathcal{V}_1^2(E)$ n'est pas nul mais reste très petit devant V_1^2 . Au voisinage de l'énergie $E_R = E'_2 + \pi V_2^2 \varepsilon'_R$ le spectre de "photoélectrons" $J_\infty(E)$ présente alors un pic très étroit et très dissymétrique ($J_\infty(E)$ est nul pour $\varepsilon = -q$ et a un maximum très aigu au voisinage de ce point).

Au-delà du couplage critique, quand I croît la droite Δ devient horizontale et l'équation $E - E'_1 - \mathcal{F}_1(E) = 0$ peut avoir trois racines (si $|q| > 1$) , le profil de $a_1^2(E)$ est assez complexe. En général au voisinage de ces racines on peut considérer que $a_1^2(E)$ a la forme d'une lorentzienne seulement si la variation de $\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)$ est faible sur un domaine de variation de ε égal à la valeur que prend la fonction $\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)$ au point d'intersection.

Quand $|q| \gg 1$ cette condition est remplie (Figure 6-a) ; la résolution graphique permet de mettre en évidence le dédoublement des pics et leur déplacement important. La droite Δ presque horizontale coupe alors la courbe $\frac{\mathcal{F}_1(\varepsilon)}{\pi V_1^2}$ en trois points : un point situé au voisinage de $\varepsilon = \varepsilon'_2 = 0$ et deux points quasi-symétriques et très éloignés du centre de la courbe à des positions $\varepsilon^2 \sim \frac{V_1^2}{V_2^2} q^2$. Le profil de $a_1^2(E)$ au voisinage de la première racine est constitué d'une courbe en "cloche" de poids très faible de l'ordre de $\frac{V_2^2}{(q V_1)^2}$ (où $V_1^2 \gg V_2^2$ et $q \gg 1$) qui décroît quand I croît, si bien que ce pic n'est pas observé. On associe deux lorentziennes aux pics latéraux de poids $\frac{1}{2}$ et de demi-largeur $\frac{\pi V_1^2}{2}$. Ce spectre des "photoélectrons" est alors constitué de 2 pics distants de $\Delta E = 2\pi V_1 V_2 q$. Ce dédoublement, correspondant à l'effet Stark dynamique, augmente avec l'intensité du rayonnement laser. Ce dédoublement Stark conduit à une modification importante de l'évolution au cours du temps des populations des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$: ces populations présentent des oscillations dont la fréquence de Rabi, proportionnelle à ΔE , croît lorsque l'intensité du champ lumineux croît. Ce problème a été analysé par Rzazewski et Eberly [33] qui ont étudié les caractéristiques des spectres de photoélectrons obtenus dans l'excitation d'un état autoionisé ; le résultat est présenté dans la Figure 5-b. Pour une grande valeur du paramètre q on observe, lorsque l'intensité du rayonnement croît, le dédoublement de la structure associée à l'effet Autler-Townes (Figure 5b encart).

Pour une faible valeur du paramètre q , associé à un profil de Fano très asymétrique, la résolution graphique n'est pas aisée, mais on observe encore l'effet Autler-Townes. Cependant la largeur d'un des

pics Autler-Townes diminue de façon importante quand l'intensité lumineuse croît. Ceci se produit lorsque la position de ce pic Autler-Townes passe au minimum du profil de Fano donnant la variation avec E de l'élément de matrice $\mathcal{V}_1(E) = \langle \varphi_1 | V | \Phi_E)$ de l'interaction couplant l'état discret $|\varphi_1\rangle$ avec le continuum $|\Phi_E)$ perturbé par la présence de l'état autoionisé $|\varphi_2\rangle$. Rzazewski et Eberly associent ce phénomène à la convergence des interférences apparaissant au minimum de Fano (interférences destructives dans les "voies de photoionisation") et dans l'effet Autler-Townes (interférences constructives dans les "voies d'autoionisation"). Ce phénomène de convergence des interférences est en fait un phénomène de stabilisation du système associé à une diminution du taux d'ionisation.

Nous analysons ce phénomène de stabilisation de façon détaillée dans le paragraphe suivant.

2. Phénomène de stabilisation.

2.1 Condition de stabilisation.

Dans le cas d'un système comportant deux états discrets couplés à un même continuum, nous avons vu que les spectres de photoionisation (§.1.5) et les "spectres de photoélectrons" (§.1.6) pouvaient présenter des résonances très étroites, de largeur très inférieure à Γ_{11} et Γ_{22} , les largeurs des deux états interagissant de façon isolée avec le continuum. Cette structure est liée à l'apparition d'une résonance étroite dans la densité d'états $c(E)$ décrivant le continuum perturbé et correspond par conséquent à un phénomène d'interférence destructive entre les "voies d'autoionisation". La largeur de la résonance étroite est égale à Γ_- , partie imaginaire de la valeur propre $E_- = \mathcal{E}_- - i\frac{\Gamma_-}{2}$ de l'hamiltonien effectif décrivant le système à deux niveaux. Dans le cas limite où $\Gamma_- = 0$, l'un des états propres de l'hamiltonien effectif est un état discret : l'apparition de résonances très étroites dans les spectres de photoionisation ou de "photoélectrons" correspond à un phénomène de stabilisation. La condition pour que l'hamiltonien effectif ait une valeur propre (E_-) réelle implique deux relations portant sur

-l'écart entre les niveaux initiaux

$$\boxed{\Gamma_{12}(E_1 + F_{11} - E_2 - F_{22}) = (V_{12} + F_{12})(\Gamma_{11} - \Gamma_{22})} \qquad (1a)$$

-la position de la valeur propre réelle

$$E_- = \frac{E'_1 + E'_2}{2} - \frac{V_{12} + F_{12}}{2\Gamma_{12}}(\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) = \frac{1}{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}\left[\Gamma_{11}\, E'_2 + \Gamma_{22}\, E'_1 - 2\Gamma_{12}(V_{12} + F_{12})\right] \qquad (2)$$

Pour démontrer les équations (1) et (2) on utilise la relation $\Gamma_{12}^2 = \Gamma_{11}\,\Gamma_{22}$. Quand la condition (1) est vérifiée, l'un des deux états propres apparaissant dans la "base intermédiaire de Fano" (§.1.2.1), c'est-à-dire l'un des deux états propres , $|\bar{\varphi}_2\rangle$, obtenu en diagonalisant la partie réelle de l'hamiltonien effectif est tel que :

$$\bar{E}_2 = E_- \qquad \text{et} \qquad \bar{V}_2 = 0 \qquad . \tag{3}$$

La relation (3) est la condition pour que les interférences entre les voies d'"autoionisation" dues à la superposition cohérente des couplages V_1 et V_2 soient totalement destructives. Cette superposition provient du couplage entre les états discrets : couplage direct V_{12} et couplage par l'intermédiaire du continuum non résonnant F_{12} .

La diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien total écrite dans la base d'interaction de Fano s'écrit alors (cf. §.1.2.1, Eq.4b)

$$\begin{aligned} (E-\bar{E}_1)\,\bar{a}_1 &= z(E)\,\bar{a}_1\,\bar{V}_1^2(E) \\ E\,\bar{a}_2 &= \bar{E}_2\,\bar{a}_2 \qquad . \end{aligned} \tag{4}$$

L'hamiltonien total H admet une valeur propre discrète $\bar{E}_2$ correspondant à l'état propre $|\bar{\varphi}_2\rangle$ $(\bar{a}_2 = 1\,,\ \bar{a}_1 = 0)$ et un spectre continu E dont les vecteurs propres résultent de la résolution de la première équation. Celle-ci est identique à celle obtenue dans l'étude du couplage d'un seul état discret (l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$) avec le continuum. Par conséquent les états propres de H sont $|\bar{\varphi}_2\rangle$

et les états $|\Psi'_E\rangle = a'_1(E)\,|\bar{\varphi}_1\rangle + \int b'_{E'}(E)\,|\varphi_{E'}\rangle\,dE'$ (5a)

où $a'_1(E)$ et $b'_{E'}(E)$ sont donnés par les équations du paragraphe I.3.2

$$a'_1(E)^2 = \frac{1}{2\pi} \times \frac{(\Gamma_{11}+\Gamma_{22})}{(E-\bar{E}_1)^2 + \left(\frac{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}{2}\right)^2} \quad . \qquad (5b)$$

Les états $|\Psi'_E)$ traduisent l'autoionisation de l'état discret $|\bar{\varphi}_1\rangle$ avec une largeur $(\Gamma_{11}+\Gamma_{22})$ égale à la somme des largeurs des deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$.

2.2 Emprisonnement de la population dans un état discret.

La stabilisation de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$ modifie l'évolution au cours du temps des populations des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. En effet à $t \to +\infty$ ces états ne se vident pas complètement : il y a "trapping" des populations [27, 38].

Si $|\Psi(t)\rangle\rangle$ est l'état du système à l'instant t , on a

$$|\Psi(t)\rangle\rangle = e^{-i\bar{E}_2 t}\, |\bar{\varphi}_2\rangle\langle\bar{\varphi}_2|\Psi(0)\rangle\rangle + \int e^{-iE't}\, |\Psi'_{E'})(\Psi'_{E'}|\Psi(0)\rangle\rangle\, dE' \quad .$$

On suppose par exemple que $|\Psi(0)\rangle\rangle = |\varphi_1\rangle$ et on cherche l'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état discret $|\varphi_1\rangle$ (ou $|\varphi_2\rangle$) à l'instant t

$$\langle\varphi_1|\Psi(t)\rangle\rangle = e^{-i\bar{E}_2 t}\, \langle\varphi_1|\bar{\varphi}_2\rangle\langle\bar{\varphi}_2|\varphi_1\rangle + \int e^{-iE't}\, a'_1(E')^2\, \langle\varphi_1|\bar{\varphi}_1\rangle\langle\bar{\varphi}_1|\varphi_1\rangle dE'$$

et $$\langle\varphi_2|\Psi(t)\rangle\rangle = e^{-i\bar{E}_2 t}\, \langle\varphi_2|\bar{\varphi}_2\rangle\langle\bar{\varphi}_2|\varphi_1\rangle + \int e^{-iE't}\, a'^2_1(E')\, \langle\varphi_2|\bar{\varphi}_1\rangle\langle\bar{\varphi}_1|\varphi_1\rangle dE' \quad .$$

Les coefficients $\langle\varphi_1|\bar{\varphi}_2\rangle = -\sin\theta$, $\langle\varphi_1|\bar{\varphi}_1\rangle = \cos\theta$ [p. 77] lentement variables avec l'énergie peuvent être sortis de l'intégrale. Celle-ci a été calculée au Chapitre I. Quand $t \to \infty$ sa contribution est nulle et :

$$\langle\varphi_1|\Psi(t)\rangle\rangle \underset{t\to+\infty}{=} e^{-i\bar{E}_2 t} \sin^2\theta$$

$$\langle\varphi_2|\Psi(t)\rangle\rangle \underset{t\to+\infty}{=} e^{-i\bar{E}_2 t} \sin\theta\cos\theta \quad .$$

Les coefficients $\sin\theta$ et $\cos\theta$ sont donnés par la relation

$$\bar{V}_2 = 0 = -V_1 \sin\theta + V_2 \cos\theta \ .$$

Par conséquent

$$\begin{aligned} |\langle\varphi_1|\Psi(t)\rangle\rangle|^2 &\underset{t\to+\infty}{=} \frac{V_2^4}{(V_1^2+V_2^2)^2} \\ |\langle\varphi_2|\Psi(t)\rangle\rangle|^2 &\underset{t\to+\infty}{=} \frac{V_1^2 V_2^2}{(V_1^2+V_2^2)^2} \quad . \end{aligned} \tag{6a}$$

On peut aussi calculer l'amplitude de probabilité de trouver le système dans un des états du continuum non perturbé $|\varphi_E\rangle$ quand $t\to+\infty$ (c'est-à-dire $t >> \frac{1}{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}$) . Il n'y a pas de terme oscillant en $e^{-i\bar{E}_2 t}$ car $|\bar{\varphi}_2\rangle$ est orthogonal au continuum non perturbé

$$\begin{aligned} \langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle &= \int e^{-iE't}\, b'_E(E')\, a'_1(E')\, \langle\bar{\varphi}_1|\varphi_1\rangle\, dE' \\ &= \cos\theta \int e^{-iE't}\, b'_E(E')\, a'_1(E')\, dE' \ . \end{aligned}$$

On a évalué la dernière intégrale au Chapitre I, §.3 quand $t\to\infty$.

Il résulte que

$$|\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle|^2 \underset{t\to+\infty}{=} \cos^2\theta \cdot a'_1(E)^2 = \frac{V_1^2(E)}{(E-\bar{E}_1)^2 + \left(\frac{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}{2}\right)^2} \ . \tag{6b}$$

La quantité $|\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle|^2$ quand $t\to\infty$ représente le "spectre de photoélectrons" $J_\infty(E)$.

Le spectre énergétique des "photoélectrons" est analogue à celui que l'on observerait, dans le cas d'un système préparé initialement, dans l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$. Cet état est le seul à être couplé avec les états du continuum $|\varphi_E\rangle$ et l'intensité de cette interaction permet d'associer à l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$ la largeur $\bar{\Gamma}_1 = \Gamma_{11} + \Gamma_{22}$. Dans le cas étudié (6b), l'intensité du "spectre de photoélectrons" est cependant plus faible d'un facteur $\cos^2\theta = \dfrac{\Gamma_{11}}{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}}$; par conséquent après un temps très long par rapport à $1/(\Gamma_{11}+\Gamma_{22})$ le système n'est pas totalement ionisé mais le taux d'ionisation est égal à

$$P(\infty) = \lim_{t\to+\infty} \int |\langle\varphi_E|\Psi(t)\rangle\rangle|^2 \, dE = \frac{\Gamma_{11}}{\Gamma_{11}+\Gamma_{22}} \quad .$$

Ceci montre que pour un système préparé initialement dans l'état $|\Psi(0)\rangle\rangle$ l'ionisation a lieu uniquement par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$, superposition des deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. Une partie de la population des différents états du système non perturbé ($|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_E\rangle$) peut être emprisonnée dans l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$, superposition orthogonale à $|\bar{\varphi}_1\rangle$ des deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, et le système ne s'ionise pas totalement. Le taux d'ionisation observé au bout d'un temps long $(t > 1/(\Gamma_{11}+\Gamma_{22}))$ est égal à

$$P(\infty) = 1 - \langle\bar{\varphi}_2|\Psi(0)\rangle^2 \quad .$$

En particulier un système, préparé dans l'état initial $|\Psi(0)\rangle\rangle = |\bar{\varphi}_2\rangle$, n'évolue pas au cours du temps.

Dans l'étude de l'ionisation résonnante à deux photons [27] ou dans celle de l'excitation par un rayonnement intense, d'un état autoionisé [32] on peut donc observer la stabilisation d'un système autoionisé

lorsque l'intensité du rayonnement photoionisant augmente. Ceci correspond au fait que parmi les "états habillés" créés par l'interaction intense, un état acquiert une durée de vie très longue vis à vis de la constante de temps associée au phénomène d'ionisation.

Cependant remarquons qu'il est expérimentalement très difficile d'observer ce phénomène de stabilisation dans l'étude de l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement laser intense. En effet la durée de vie d'un état autoionisé étant de l'ordre de $\tau_a \sim 10^{-5}$ s on ne peut obtenir de résultats mesurables que si le temps d'interaction entre les atomes et le rayonnement laser est très grand devant τ_a . Ce temps est très supérieur à celui obtenu dans les expériences utilisant des lasers de forte intensité en régime pulsé.

La condition (1) d'apparition d'un état stable et la relation (2) indiquant la position de cet état peuvent être écrites directement dans le cadre de l'étude d'un état discret $|\varphi_1\rangle$ couplé par l'interaction $\mathcal{V}_1(E)$ avec un "continuum structuré" par l'interaction avec un autre état discret (cf. §.1.6.3). L'état stable apparaît quand le maximum d'intensité du "spectre de photoélectrons" $J_\infty(E)$ coïncide avec le minimum nul du profil de Fano qui représente $\mathcal{V}_1^2(E)$. La condition (1) équivaut donc à l'existence d'une intensité critique pour le couplage V_1 . Pour cette intensité la droite Δ coupe la courbe $\frac{\mathcal{F}_1(E)}{\pi V_1^2}$ en un point ayant la même abscisse que le minimum nul de la courbe $\frac{\mathcal{V}_1(E)}{V_1^2}$ (Figure 6). Autour de ce couplage critique $J_\infty(E)$ a un maximum très étroit qui disparaît brutalement au couplage critique (il ne reste alors que le spectre des photoélectrons dû à la présence

du deuxième état autoionisé avec la largeur $\Gamma_{11}+\Gamma_{22}$) [33, 51].

Dans l'étude de l'excitation d'un état autoionisé de largeur Γ_{22} , caractérisé par le paramètre de Fano q , la condition de stabilisation s'écrit sous la forme

$$2\Delta = q\,(\Gamma_{22}-\Gamma_{11}) \qquad (1b)$$

où Δ désigne le désaccord du laser excitateur $\Delta = E_a - E_g - \hbar\omega_L$ (si on néglige le terme de déplacement des niveaux $F_{22}-F_{11}$) , et Γ_{11} l'élargissement de l'état fondamental sous l'effet du rayonnement intense d'intensité I (Γ_{11} est proportionnel à l'intensité I du rayonnement). De façon plus générale il peut y avoir apparition d'un état stable quand on couple un état discret avec un continuum ayant une structure non plate, mais il est nécessaire que l'interaction entre cet état discret et ce "continuum structuré" ait un minimum nul.

Dans le cas d'un système comportant deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ et un seul continuum plat, le phénomène de stabilisation ne peut apparaître que si les états discrets sont <u>tous deux</u> couplés au continuum. En effet il y a alors deux "voies d'autoionisation" possibles pour l'état $|\varphi_1\rangle$, par exemple

$$|\varphi_1\rangle \longrightarrow |\varphi_E\rangle$$
$$|\varphi_1\rangle \longrightarrow |\varphi_2\rangle \longrightarrow |\varphi_E\rangle$$

ce qui donne lieu à des phénomènes d'interférence.

Cette situation n'apparaît pas dans deux des exemples étudiés plus haut : tout d'abord dans l'étude de l'ionisation résonnante à deux photons (§.1.6.2.a, Fig. 3) il ne peut y avoir stabilisation si on néglige

le processus d'ionisation non résonnant à deux photons. Il en est de même dans l'analyse du spectre de fluorescence associé à l'effet Autler-Townes optique (§.1.6.2.b, Fig. 4) puisque dans ce cas les états atomiques b et c , qui sont liés au même état a par des transitions dipolaires électriques, sont de même parité et ne peuvent être reliés entre eux par une transition dipolaire électrique.

2.3 Augmentation de la stabilité d'un niveau Stark de l'atome de rubidium.

2.3.1 Modèle à deux niveaux : largeur d'un niveau discret couplé à un continuum structuré.

Nous avons vu que le phénomène de stabilisation d'un état discret couplé à un continuum est dû à l'existence d'interférences totalement destructives entre les différentes "voies d'autoionisation" : voie directe et voie indirecte par l'intermédiaire d'un autre état discret. Pour $|\bar{\varphi}_2\rangle$, superposition cohérente des deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, l'ionisation vers le continuum par l'intermédiaire de $|\varphi_1\rangle$ est compensée totalement par l'ionisation par l'intermédiaire de l'état $|\varphi_2\rangle$. Dans un système comportant deux niveaux discrets couplés entre eux et couplés tous deux au même continuum on peut toujours faire apparaître un état discret en faisant varier un seul des paramètres caractéristiques du système $E_1 - E_2$, V_1 , V_2 ou V_{12} , les trois autres gardant une valeur fixée. Quand la relation (1) est vérifiée, il y a stabilisation, un des états propres de l'hamiltonien effectif ayant une largeur nulle. Par contre, si l'un des deux états discrets ($|\varphi_1\rangle$ par exemple) n'est

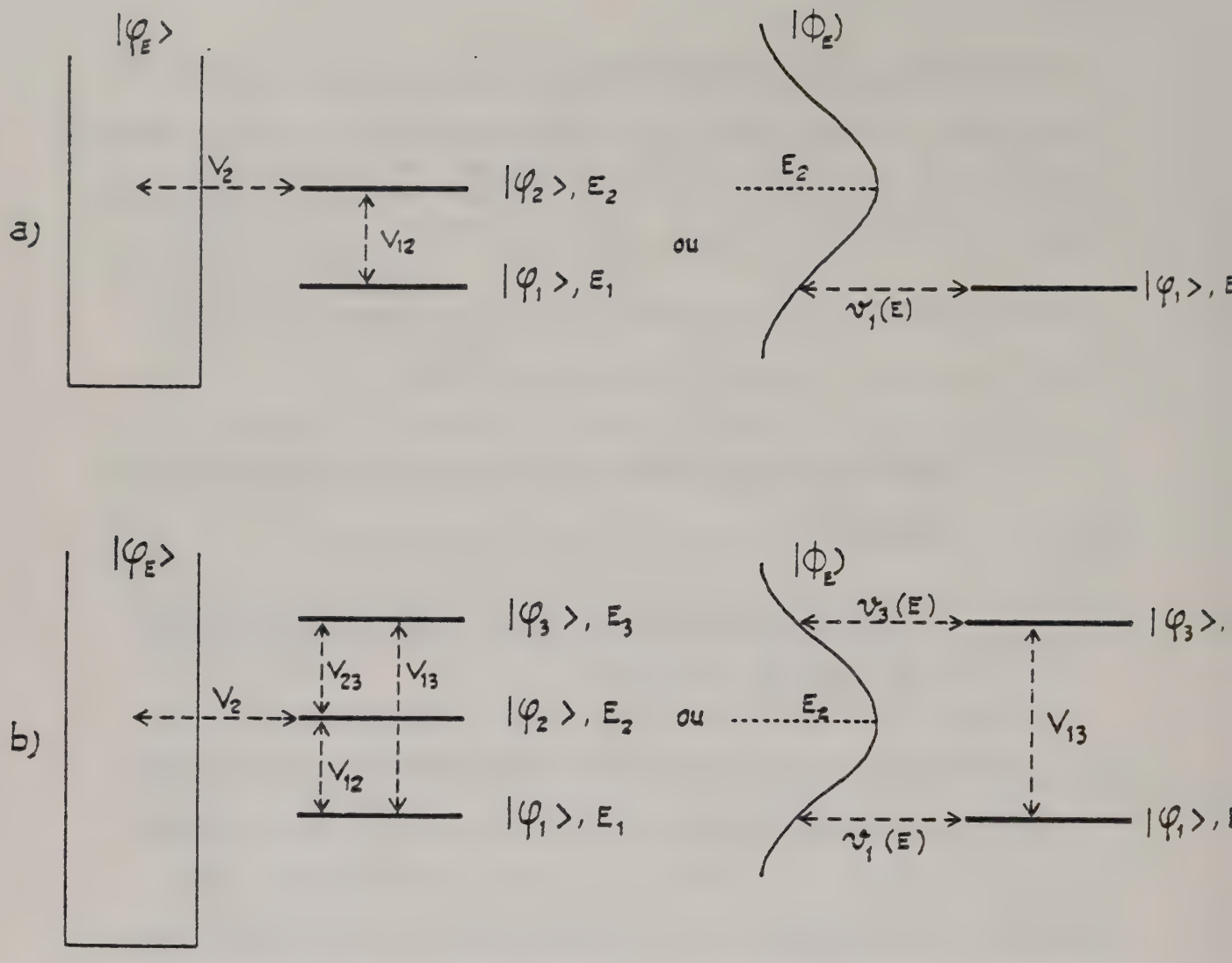


FIGURE II-7

Augmentation de la stabilité d'un état Stark du rubidium

a) Augmentation de la stabilité de l'état $|\varphi_1\rangle$ couplé au continuum structuré $|\Phi_E)$.

b) Stabilisation totale du système comportant deux états discrets couplés au même continuum.

pas couplé au continuum, le phénomène de stabilisation ne peut apparaître : il n'existe plus, en effet, qu'une seule voie d'ionisation de l'état $|\varphi_2\rangle$, ce qui ne peut donner lieu à des phénomènes d'interférences (voir Figure 7a).

L'état discret $|\varphi_1\rangle$ est couplé au continuum par l'intermédiaire de l'état $|\varphi_2\rangle$: il peut donc s'ioniser. Dans certaines conditions particulières on peut définir pour cet état une probabilité d'ionisation par unité de temps (que nous notons γ_1), et étudier les variations de γ_1 lorsque les différents paramètres du système $(E_1 - E_2$; V_{12} et $V_2)$ varient.

Lorsque le couplage V_{12} est faible devant la largeur Γ_{22} , tous les atomes qui atteignent l'état $|\varphi_2\rangle$ se trouvent immédiatement ionisés. On peut traiter ce système par une théorie de perturbation : le niveau $|\varphi_1\rangle$ est faiblement perturbé par le niveau $|\varphi_2\rangle$ élargi par son couplage avec le continuum. La position du niveau perturbé $|\varphi_1\rangle$ et la largeur qu'il acquiert sont données par la valeur propre E_- de l'hamiltonien effectif. Celle-ci est donnée par un calcul de perturbation $E_- = \mathcal{E}_- - \frac{i}{2}\Gamma_- = E_1 + \dfrac{V_{12}^2}{E_1 - (E_2' - \frac{i}{2}\Gamma_{22})}$ et par conséquent

$$\Gamma_- = \frac{\Gamma_{22}\, V_{12}^2}{(E_1 - E_2')^2 + \dfrac{\Gamma_{22}^2}{4}} \qquad (7a)$$

La largeur Γ_+ de l'autre état propre de l'hamiltonien effectif est $\Gamma_+ \approx \Gamma_{22}$; elle est donc très grande devant Γ_- . Au bout d'un temps $t >> \frac{1}{\Gamma_+}$ le système évolue avec la constante de temps $\frac{1}{\Gamma_-}$. Pour des temps suffisamment courts devant $\frac{1}{\Gamma_-}$ (mais très supérieurs à $1/\Gamma_+$),

on peut définir une probabilité de transition par unité de temps qui est égale à Γ_- : $\gamma_1 = \Gamma_-$ (7b) .

L'écart entre les niveaux perturbés est $|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-| = 2V_{12}^2 \dfrac{E_1 - E_2'}{(E_1 - E_2') + \dfrac{\Gamma_{22}^2}{4}}$;

pour $E_1 = E_2'$ les deux niveaux sont quasiment dégénérés.

On observe, en première approximation, un croisement de niveaux.

Dans le modèle considéré, schématisé sur la Figure 7.a , le paramètre q décrivant la photoionisation de l'état discret $|\varphi_1\rangle$ par l'intermédiaire de l'état autoionisé $|\varphi_2\rangle$ est infiniment grand, puisque l'ionisation directe de l'état $|\varphi_1\rangle$ n'est pas possible. Ce système peut être analysé en considérant l'interaction entre le niveau discret $|\varphi_1\rangle$ et le continuum $|\Phi_E)$ "structuré" par l'interaction avec le niveau autoionisé $|\varphi_2\rangle$. Dans ce cas la variation en énergie de l'interaction $\mathcal{V}_1^2(E)$ entre l'état discret et le continuum $|\Phi_E)$ est donnée par une loi lorentzienne et ne présente donc pas de minimum nul (Figure 6a). C'est pourquoi il n'y a pas de phénomène de stabilisation au sens strict. La méthode graphique étudiée dans le paragraphe 1.6.3 permet de déterminer très simplement la valeur de la largeur γ_1 , en fonction de l'intensité du couplage V_2 et de la valeur du désaccord $E_1' - E_2'$: $\dfrac{1}{2\pi}\gamma_1$ est donné par la hauteur de la courbe $\mathcal{V}_1(E)^2$ * mesurée au point E_R , intersection de la droite Δ d'équation $y = E - E_1'$ et de la courbe $\mathcal{F}_1(E)$. En introduisant comme énergie réduite $\varepsilon = \dfrac{E - E_2'}{\pi V_2^2}$ on étudie

---

* Pour q infiniment grand $(V_1 = 0)$, $\mathcal{V}_1^2(\varepsilon)$ est donné par la relation

$$\mathcal{V}_1^2(\varepsilon) = \frac{V_{12}^2}{\pi^2 V_2^2 (1+\varepsilon^2)} \quad \text{où} \quad \varepsilon = \frac{E-E_2'}{\pi V_2^2} \quad \text{et} \quad \mathcal{F}_1(\varepsilon) = \frac{V_{12}^2}{\pi V_2^2} \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \ .$$

l'intersection de la courbe $\mathcal{F}_1(\varepsilon) \times \pi V_2^2 / V_{12}^2$ et de la droite de pente $\pi^2 V_2^4 / V_{12}^2$. Lorsque V_2^2 est très grand par rapport à V_{12}, la droite Δ est verticale et l'abscisse du point d'intersection diffère peu de ε_1. La largeur de l'état $|\varphi_1\rangle$ est alors $\gamma_1 = 2\pi \frac{V_{12}^2}{\pi^2 V_2^2} \frac{1}{1+\varepsilon_1^2}$ où $\varepsilon_1 = \frac{E_1 - E'_2}{\pi V_2^2}$. Ce résultat, qui est celui qu'on obtient par un calcul de perturbation qui utilise la règle d'or de Fermi [6], est conforme à l'équation (7). Cette méthode d'approximation n'est valable que si l'élargissement γ_1 est négligeable devant la largeur Γ_{22} du continuum structuré.

2.3.2 Stabilisation apparente d'un niveau Stark du rubidium.

Si l'écart d'énergie $E'_1 - E'_2$ et la largeur Γ_{22} varient en fonction d'un même paramètre, γ_1 varie de façon plus ou moins complexe. Ce modèle a été utilisé pour rendre compte de la variation avec l'intensité du champ électrique, de la durée de vie d'un niveau Stark de l'atome de rubidium [1, 4]. En effet grâce à une étude détaillée et systématique de la dynamique de l'ionisation des états Stark on a pu mettre en évidence un accroissement important de la durée de vie d'un état Stark bien particulier. Ce phénomène "apparent" de stabilisation se manifeste dans un domaine de variation très étroit de l'intensité du champ électrique $\mathcal{F}$. La Figure 8 reproduit la variation expérimentale de la durée de vie τ en fonction de $\mathcal{F}$. Le domaine d'énergie exploré est à proximité et au-dessus du seuil d'ionisation classique en présence d'un champ électrique [15] : $E > -2\sqrt{\mathcal{F}}$ (en u.a.).

Dans le modèle hydrogénoïde (c'est-à-dire dans le modèle où H_0

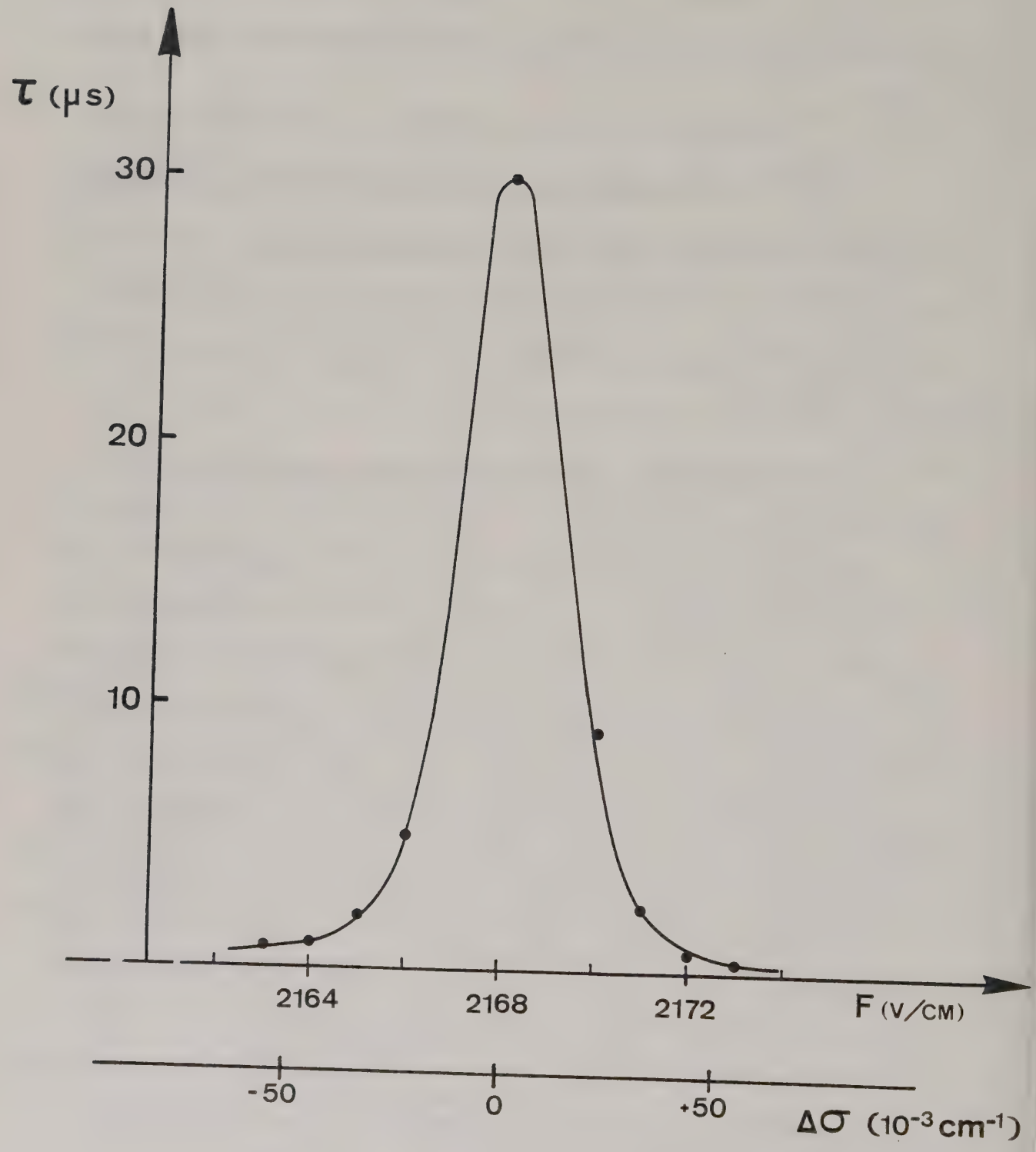


FIGURE II-8

Dépendance en champ électrique de la durée de vie à l'ionisation du niveau $|\varphi_1\rangle$

est l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène en présence du champ électrique) il existe dans cette région un niveau Stark $|\varphi_2\rangle$ instable vis à vis du phénomène d'ionisation par champ : la largeur Γ_{22} de ce niveau croît rapidement quand l'intensité du champ électrique augmente, selon la loi

$$\Gamma_{22} = 2\alpha \exp(\beta \mathcal{F}) = 2\pi V_2^2 \quad . \tag{8}$$

Ce niveau instable peut être décrit comme un continuum $|\Phi_E)$. On associe à celui-ci une densité d'états $c_2(E, \mathcal{F})$ dont la forme est une fonction lorentzienne normalisée, centrée en E_2 , et de largeur Γ_{22} . L'aire de la lorentzienne étant indépendante de l'intensité du champ électrique, la hauteur de cette lorentzienne est proportionnelle à $\frac{1}{\Gamma_{22}}$ [49].

Dans l'approximation hydrogénoïde il existe également dans ce domaine un second niveau $|\varphi_1\rangle$ d'énergie E_1 , pour lequel l'ionisation par champ est négligeable : le niveau $|\varphi_1\rangle$ peut donc être considéré comme un niveau discret. Lorsque l'intensité $\mathcal{F}$ du champ électrique croît, l'écart entre les énergies de ces deux niveaux varie de façon linéaire et les deux niveaux se croisent pour une valeur particulière $\mathcal{F}_c$ de l'intensité du champ électrique. On peut donc écrire :

$$E_1 - E_2 = A(\mathcal{F} - \mathcal{F}_c) \quad . \tag{9}$$

Dans l'approximation hydrogénoïde il s'agit d'un croisement de niveaux au sens strict du terme. En effet compte tenu de la supersymétrie spécifique au potentiel coulombien [14], des niveaux décrits par un jeu différent de nombres quantiques paraboliques [15] peuvent être dégénérés pour une valeur particulière du champ électrique. Dans un

système non hydrogénoïde les interactions intraatomiques résiduelles V couplent les différents états Stark et il ne peut y avoir de phénomène de croisement de niveaux. Ainsi dans le cas de l'effet Stark de l'atome de rubidium - alcalin lourd - l'électron optique est soumis à un potentiel central non coulombien et l'interaction spin-orbite ne peut être négligée. Ces interactions couplent l'état discret $|\varphi_1\rangle$ au continuum $|\Phi_E)$ qui représente l'état instable. C'est par l'intermédiaire de celui-ci que l'état $|\varphi_1\rangle$ peut s'ioniser [16].

Les fonctions d'onde du continuum s'écrivent au voisinage du noyau sous la forme $\Phi(E,\vec{r},\mathcal{F}) \approx \sqrt{c_2(E,\mathcal{F})}\ \varphi_2(\vec{r})$ où la fonction $\varphi_2(\vec{r})$ est en première approximation indépendante de l'énergie. L'élément de matrice du couplage entre l'état discret $|\varphi_1\rangle$ et l'état instable est représenté par

$$\mathcal{V}_1(E) = \langle\varphi_1(\vec{r})|V(\vec{r})|\varphi_2(\vec{r})\rangle\sqrt{c_2(E,\mathcal{F})}$$

si la perturbation $V(\vec{r})$ est négligeable loin du noyau (l'interaction spin-orbite, par exemple, est en $\frac{1}{r^3}$). Par conséquent on pourra écrire le carré $\mathcal{V}_1^2(E)$ sous la forme :

$$\mathcal{V}_1^2(E) = V_{12}^2 \cdot c_2(E,\mathcal{F}) \text{ où } V_{12} = \langle\varphi_1(\vec{r})|V(\vec{r})|\varphi_2(\vec{r})\rangle \ ;$$

$\mathcal{V}_1^2(E)$ varie alors avec E selon une loi lorentzienne de largeur Γ_{22} .

La description de l'état autoionisé en termes de la densité d'états c_2 permet d'identifier ce modèle à celui étudié dans le paragraphe précédent par la méthode graphique. Si on peut considérer que le couplage V_{12} est faible devant la largeur Γ_{22} , le phénomène d'ionisation de l'état $|\varphi_1\rangle$ peut être décrit par une probabilité d'ionisation par unité de temps γ_1 .

Lorsque l'intensité du champ électrique varie, l'énergie réduite $\varepsilon'_1 = \dfrac{E_1 - E'_2}{\pi V_2^2}$ varie de façon non monotone. Si A est positif, ε'_1 commence par croître avec $\mathcal{F}$, s'annule pour $\mathcal{F} = \mathcal{F}_c$ et atteint une valeur maximale positive pour $\mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_c + \dfrac{2}{\beta}$ puis décroît vers zéro. Simultanément quand $\mathcal{F}$ varie la hauteur totale de la lorentzienne décroît selon la loi $\exp(-\beta\mathcal{F})$. La hauteur de la lorentzienne mesurée au point ε'_1 varie donc quand $\mathcal{F}$ croît. Cette variation est d'autant plus irrégulière que la variation en fonction du champ de l'écart $E_1 - E'_2$ est beaucoup plus lente que celle de la largeur Γ_{22}. On peut ainsi observer l'augmentation de γ_1 pour $\mathcal{F} < \mathcal{F}_a < \mathcal{F}_c$, le point ε'_1 se rapprochant alors rapidement du centre de la lorentzienne dont la hauteur totale décroît lentement. Puis pour $\mathcal{F} > \mathcal{F}_c$, γ_1 diminue ; le point ε'_1 est approximativement situé au centre de la lorentzienne dont la hauteur décroît selon la loi $e^{-\beta\mathcal{F}}$. Ce phénomène d'augmentation momentanée de la largeur d'un niveau stable lors de son croisement avec un niveau instable n'a rien de surprenant. Un tel comportement a pu être observé dans l'étude de l'effet Stark du sodium [53].

Un comportement plus inattendu peut apparaître lorsque les lois de variation (8) et (9) remplissent des conditions bien particulières. La courbe donnant γ_1 en fonction de $\mathcal{F}$ présente alors, superposé au maximum décrit précédemment, un minimum supplémentaire beaucoup plus étroit. Dans un domaine bien défini de variation du champ électrique on observe donc une augmentation passagère de la durée de vie $\tau_1 \propto 1/\gamma_1$ pour le niveau étudié ; ceci correspond à une augmentation de la stabilité de ce niveau. Remarquons qu'il ne s'agit pas d'une stabilisation au sens

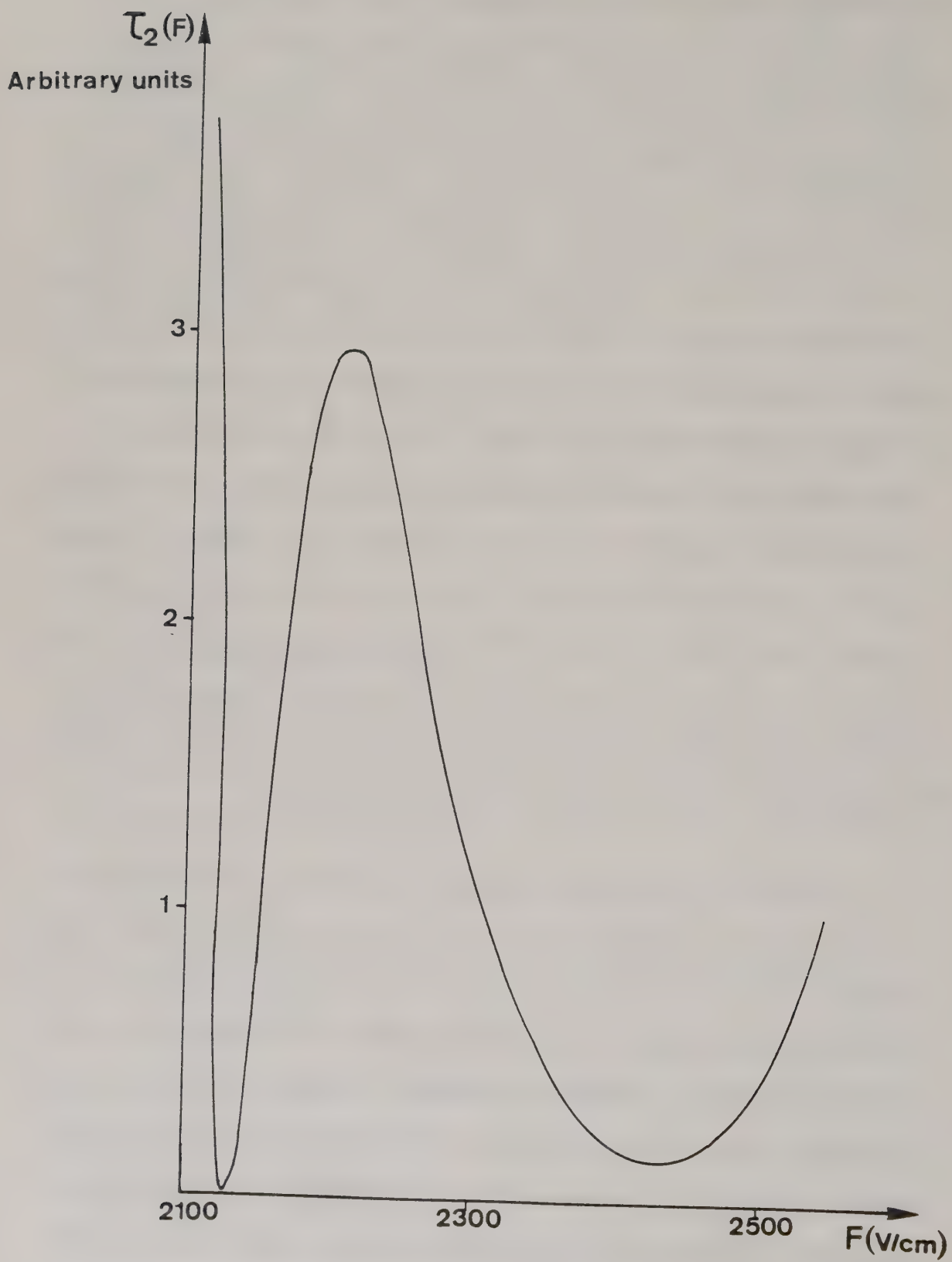


FIGURE II-9 : Dépendance en champ électrique de la durée de vie à l'ionisation du niveau n=21 , n_1=4 , $|m_\ell|$=1 .

strict, le terme γ_1 ne présentant pas un minimum nul. Dans le cas du rubidium, on a pu identifier les deux niveaux Stark $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ en calculant de façon exacte dans le modèle hydrogénoïde [49] les énergies $E_1(\mathcal{F})$ et $E_2(\mathcal{F})$ et les largeurs $\Gamma_{11}(\mathcal{F})$ et $\Gamma_{22}(\mathcal{F})$ de ces niveaux. Il s'agit du niveau instable de nombres quantiques paraboliques $n=20$, $n_1=8$, $m_\ell=0$ et du niveau stable $(\Gamma_{11} \sim 0)$ $n=21$, $n_1=4$, $m_\ell=1$; ces deux niveaux se croisent pour $\mathcal{F}_c = 2132$ V/cm . De cette étude on a pu déduire la loi de variation avec $\mathcal{F}$, de l'écart d'énergie $E_1 - E_2$ (Eq. 9).

On a également pu déterminer la loi de variation de la largeur Γ_{22} (Eq. 8) en fonction de $\mathcal{F}$, et en déduire la variation de τ_1 - durée de vie du niveau stable $|\varphi_1\rangle$ - due à son couplage V_{12} avec le niveau ionisé par champ $|\varphi_2\rangle$. Le résultat reporté sur la Figure 9 reproduit le phénomène d'augmentation de la durée de vie au voisinage de $\mathcal{F} = \mathcal{F}_c$, en accord avec les résultats expérimentaux. Puisque les nombres quantiques magnétiques des deux niveaux mis en jeu diffèrent d'une unité, le couplage V_{12} ne peut correspondre qu'à l'interaction spin-orbite.

Rappelons que l'étude précédente est valable uniquement dans le cadre d'une théorie de perturbation, c'est-à-dire si l'élément de matrice du couplage V_{12} reste toujours très inférieur à Γ_{22} (pour $\mathcal{F} = \mathcal{F}_c = 2132$ V.cm^{-1} au croisement des niveaux $\Gamma_{22} \approx 10^{-7}$ cm^{-1} et pour $\mathcal{F} \approx \mathcal{F}_c + \frac{2}{\beta}$, $\Gamma_{22} \approx 7{,}3\ 10^{-7}$ cm^{-1}) .

Il faut noter en outre que, si l'on met bien en évidence la possibilité d'une "stabilisation apparente" du niveau discret, celle-ci se

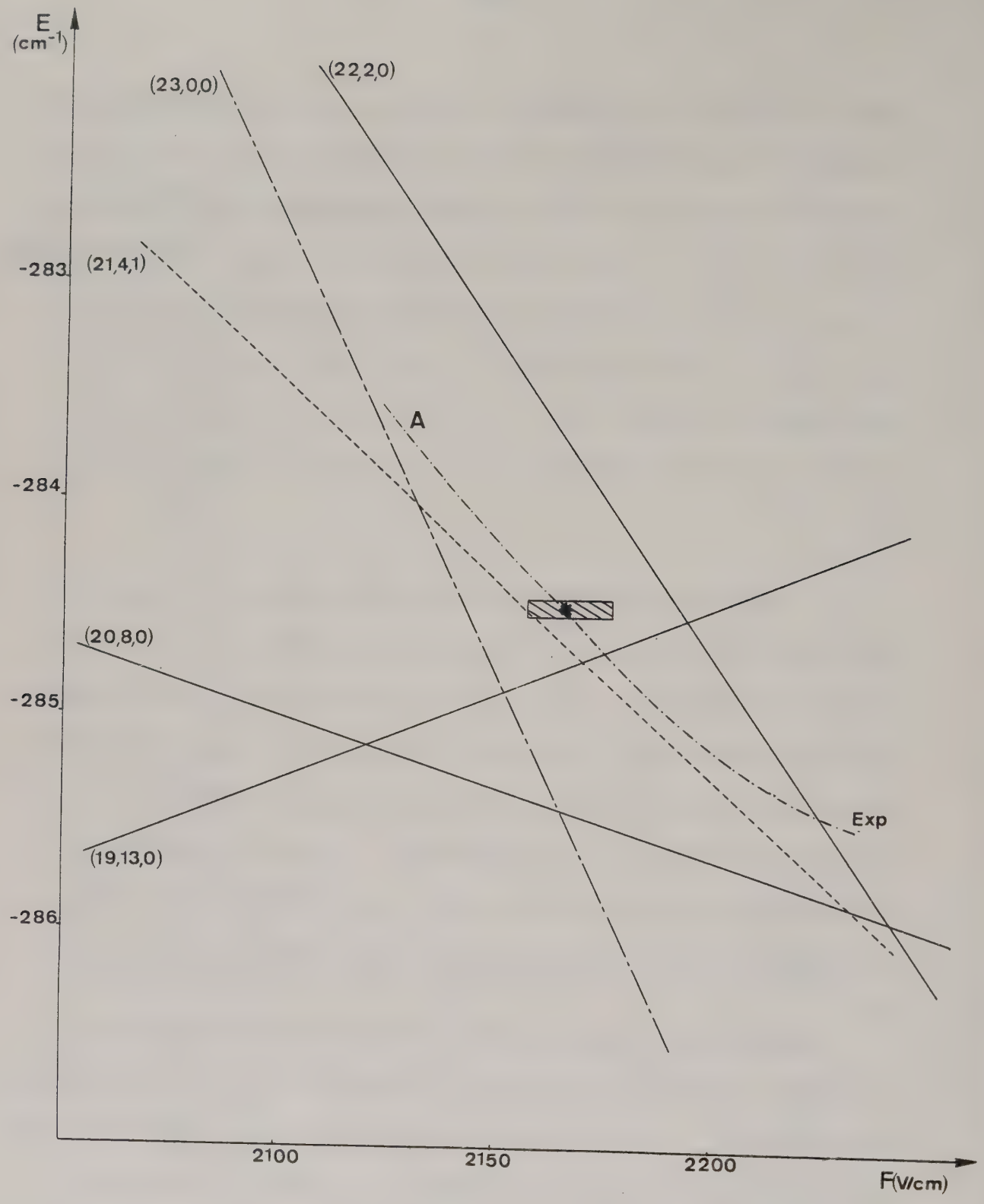


FIGURE II-10

Structure Stark des états $m_\ell = 0$ de l'hydrogène au voisinage de $E = -284\ cm^{-1}$.

Les niveaux sont notés par les nombres quantiques paraboliques (n, n_1, m_ℓ) .

-·-·-·- Niveau Stark de l'atome de rubidium pour lequel la durée de vie présente une anomalie dans la zone hachurée ;

—·—·—·— Niveau discret $|\varphi_2\rangle$ pour lequel l'ionisation par champ est importante ;

------- Niveau discret $|\varphi_1\rangle$ couplé par l'interaction spin-orbite au continuum structuré associé au niveau $|\varphi_2\rangle$.

(19,13,0) Niveau discret $|\varphi_3\rangle$ dans le modèle à trois niveaux.

produit sur un intervalle de variation du champ de l'ordre de 50 $V.cm^{-1}$, Cet intervalle est large par rapport à celui effectivement mesuré (~4 $V.cm^{-1}$).

2.3.3 Discussion du modèle précédent.

2.3.3.a Modèle à trois niveaux.

Dans le modèle précédent nous n'avons considéré que le croisement de deux niveaux Stark hydrogénoïdes : un niveau discret et un niveau pour lequel l'ionisation par champ est importante. Pourtant il existe, dans le domaine $\mathcal{F} > \mathcal{F}_c = 2132\ V.cm^{-1}$ où nous avons décrit la possibilité d'une stabilisation apparente, un grand nombre de croisements de niveaux dont les effets ne peuvent être négligés. Ainsi, le niveau hydrogénoïde $|\varphi_3\rangle$ correspondant aux nombres quantiques paraboliques $n=19$, $n_1=13$ et $m_\ell=0$ croise les deux niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ à peu près dans la même région du plan $(E, \mathcal{F})$ (Fig. 10). Le niveau $|\varphi_3\rangle$ croise le niveau $|\varphi_1\rangle$ pour $\mathcal{F}_{13} = 2168\ V.cm^{-1}$ et le niveau $|\varphi_2\rangle$ pour $\mathcal{F}_{23} = 2151\ V.cm^{-1}$. Le niveau $|\varphi_3\rangle$ est couplé au niveau $|\varphi_2\rangle$ essentiellement par l'interaction électrostatique associée au caractère non coulombien du potentiel central ; son couplage avec le niveau $|\varphi_1\rangle$ ne peut être dû qu'à l'interaction spin-orbite.

On assimile comme au §.2.3.2 le niveau instable à un continuum $|\Phi_E)$, caractérisé par une densité d'états $c_2(E,\mathcal{F})$ de forme lorentzienne centrée en E_2 et de largeur Γ_{22} donnée par la relation (8). Les deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ sont couplés à ce "continuum" : l'élément de matrice du couplage peut être écrit sous la forme :

$$\mathcal{V}_1(E) = \langle \varphi_1 | V | \Phi_E \rangle = V_{12} \cdot \sqrt{c_2(E,\mathcal{F})}$$

et $$\mathcal{V}_3(E) = \langle \varphi_3 | V | \Phi_E \rangle = V_{23} \cdot \sqrt{c_2(E,\mathcal{F})} \quad .$$

D'autre part les niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ sont couplés entre eux par une interaction caractéristique de l'atome et notée V_{23} ; V_{23} ne dépend ni de l'énergie, ni de l'intensité du champ $\mathcal{F}$. Les niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ deviennent instables à cause de leur couplage avec l'état ionisé par champ. Dans ce modèle chacun des niveaux (par exemple $|\varphi_1\rangle$) est couplé au continuum $|\Phi_E)$ soit directement (couplage $\mathcal{V}_1(E)$), soit indirectement par l'intermédiaire de $|\varphi_3\rangle$ (couplage V_{13}), qui est lui-même couplé au continuum ($\mathcal{V}_3(E)$). Il y a donc possibilité d'interférences entre les voies d'"autoionisation". Comme nous l'avons vu (§.2.1), ceci rend possible une stabilisation exacte d'un des niveaux lorsque les interférences sont totalement destructives.

Le modèle (schématisé sur la Fig. 7b) décrivant un continuum lorentzien couplé à deux états discrets peut être étudié comme un système de 3 niveaux $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$, $|\varphi_3\rangle$ tous trois discrets et d'un continuum plat. Seul le niveau $|\varphi_2\rangle$ d'énergie E_2 est couplé à ce continuum : la largeur individuelle qu'il acquiert , notée Γ_{22} , représente l'ionisation par champ ; Γ_{22} varie avec le champ suivant la relation (8). Les niveaux discrets sont couplés entre eux par les couplages V_{ij} indépendants de l'énergie (Fig. 7b). Leurs positions E_1 , E_2 et E_3 sont des fonctions linéaires de $\mathcal{F}$: l'écart $E_1 - E_2$ est donné par la relation (9) (où $A = -0.024$ V.cm^{-1} et $\mathcal{F}_c = 2132$ V.cm^{-1}) et $E_3 - E_2$ est donné par une relation analogue $E_3 - E_2 = A' (\mathcal{F} - \mathcal{F}_{23})$ où $A' = -0.0498$ V.cm^{-1} et $\mathcal{F}_{23} = 2151$ V.cm^{-1} . L'évolution de ce système

est donc décrit par un hamiltonien effectif dont la matrice peut s'écrire :

$$\begin{bmatrix} E_1 & V_{12} & V_{13} \\ V_{12} & E_2 - \frac{i}{2}\Gamma_{22} & V_{23} \\ V_{13} & V_{23} & E_3 \end{bmatrix}$$

Il y a stabilisation exacte du système quand l'hamiltonien effectif a une valeur propre réelle : c'est-à-dire quand la relation suivante est vérifiée

$$V_{12} \cdot V_{23} \, (E_1 - E_3) = V_{13} \cdot (V_{12}^2 - V_{23}^2) \quad * \; . \qquad (10)$$

Cette condition détermine l'existence d'un champ critique $\mathcal{F}_{st}$ dont la valeur dépend des grandeurs relatives des couplages V_{ij} (par exemple si on prend le couplage non coulombien V_{23} et le couplage spin-orbite V_{12} égaux, la condition de stabilisation se produit au

---

* On écrit cette condition facilement quand on "diagonalise" la sous matrice (purement réelle) construite sur les deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$: ceci conduit à deux états :

$$|\bar{\varphi}_3\rangle = \cos\theta \, |\varphi_3\rangle + \sin\theta \, |\varphi_1\rangle \quad \text{pour} \quad E_3 > E_1$$

$$|\bar{\varphi}_1\rangle = -\sin\theta \, |\varphi_3\rangle + \cos\theta \, |\varphi_1\rangle$$

avec $\cos\theta = \sqrt{\frac{\Omega + \delta}{2\Omega}}$, $\sin\theta = \sqrt{\frac{\Omega - \delta}{2\Omega}}$; $\delta = E_3 - E_1$ et $\Omega = \sqrt{4V_{13}^2 + \delta^2}$.

Le niveau $|\bar{\varphi}_1\rangle$ se stabilise quand $\langle\varphi_2|V|\bar{\varphi}_1\rangle = 0 = -\sin\theta \, V_{23} + \cos\theta \, V_{12}$ c'est-à-dire quand le niveau $|\bar{\varphi}_1\rangle$ qui n'est pas couplé à $|\bar{\varphi}_3\rangle$ n'est pas non plus couplé à $|\varphi_2\rangle$ qui est le seul état ionisé du système initial.

croisement des niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$, c'est-à-dire pour $\mathcal{F}_{st} \approx 2168$ V.cm^{-1}) . Pour une valeur très voisine du champ, un des niveaux couplés a une largeur γ_1 très petite devant les deux autres (dont l'ordre de grandeur est voisin de Γ_{22}). L'évolution du système est alors décrite essentiellement , pour des temps grands devant $\frac{1}{\Gamma_{22}}$, par le temps caractéristique $\tau_1 = \frac{1}{\gamma_1}$. Le phénomène de stabilisation que nous mettons ainsi en évidence est un phénomène de stabilisation exacte. Il se produit sur un domaine de champ beaucoup plus étroit que celui défini au §.2.3.2 . La courbe donnant la variation de la durée de vie $\tau_1(\mathcal{F}) \propto 1/\gamma_1(\mathcal{F})$ présente un pic intense et très étroit. Ainsi on peut supposer que les couplages V_{12} et V_{13} , associés à l'interaction spin-orbite, sont égaux et en module plus faible que le couplage V_{23} associé essentiellement à l'interaction électrostatique. Par exemple si on choisit $V_{12} = V_{13} = 0{,}01$ cm^{-1} et $V_{23} = -0.05$ cm^{-1} , $\tau_1(\mathcal{F})$ varie très rapidement sur l'intervalle de largeur $\Delta\mathcal{F} \sim 2$ V.cm^{-1} autour de la valeur $\mathcal{F}_{st} = 2167$ V.cm^{-1} .

Le modèle à trois niveaux permet par conséquent de rendre compte de l'augmentation importante de la durée de vie du système sur un domaine de variation très étroit pour l'intensité du champ électrique.

De plus si l'interaction électrostatique est du même ordre de grandeur que le couplage spin-orbite, le champ critique $\mathcal{F}_{st}$ est très voisin de la valeur 2168 V.cm^{-1} , ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Enfin nous n'avons pas utilisé pour écrire la condition (10) la théorie des perturbations, si bien que les couplages V_{12} , etc... ne

doivent pas obéir nécessairement à la condition aussi restrictive que celle écrite au §.2.3.2 (V_{12} , .. << Γ_{22}) .

2.3.3.b Notion de durée de vie.

On doit cependant, dans l'étude de l'un ou l'autre des deux modèles, mettre en question la notion de durée de vie d'un état donné. Dans le premier modèle, la largeur γ_1 (relation 7) est obtenue en appliquant la règle d'or de Fermi, c'est-à-dire par un calcul par perturbation. Ce calcul n'est valable que si l'intensité du couplage entre l'état discret et le continuum (proportionnelle à $\frac{V_{12}^2}{V_2^2}$) est très faible devant la largeur Γ_{22} du continuum structuré (proportionnelle à V_2^2). Dans ce cas l'hamiltonien effectif possède deux états propres de largeurs très différentes égales à Γ_{22} (largeur de l'état $|\varphi_2\rangle$) et à γ_1 (largeur de l'état $|\varphi_1\rangle$ perturbé). L'approximation faite consiste à négliger la population de l'état $|\varphi_2\rangle$ et à mesurer la population de l'état $|\varphi_1\rangle$ (ou la probabilité d'ionisation) à des temps longs devant $\frac{1}{\Gamma_{22}}$ (mais courts devant $\frac{1}{\gamma_1}$).

Lorsque V_{12} est proche de Γ_{22} , l'hamiltonien effectif possède deux états propres de largeur comparable. On peut suivre l'évolution de l'une des largeurs (la plus faible) en fonction du champ . Cette évolution est comparable à celle donnée par la courbe 9. Cependant dans ce cas il n'est plus possible d'attribuer cette largeur à un des niveaux. En particulier ceux-ci ne se croisent plus mais il se produit un anticroisement au cours duquel les "largeurs" des niveaux couplés sont toutes deux de l'ordre de $\frac{1}{2}\Gamma_{22}$. La notion de durée de vie d'un état n'a plus de sens, même si l'évolution du système est régie

essentiellement par le temps caractéristique associé $\frac{2}{\Gamma_{22}}$. Cependant la population d'un niveau ne suit pas une loi exponentielle mais oscille à la fréquence de Rabi $|\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-|$; ces oscillations s'amortissent avec la constante de temps $\frac{2}{\Gamma_{22}}$. Le système oscille entre les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ parce que, porté dans l'état $|\varphi_2\rangle$, il a des probabilités très voisines de s'ioniser ou de retourner dans l'état $|\varphi_1\rangle$. Ces oscillations sont d'autant plus marquées que l'écartement entre les niveaux $E'_1 - E'_2$ est petit et que l'interaction V_{12} qui les couple est voisin de $\frac{\Gamma_{22}}{4}$. L'effet résultant est une diminution très importante du taux d'ionisation observé même jusqu'à des temps t voisins de la saturation ($t \sim \frac{2}{\Gamma_{22}}$) . D'autre part, si à l'instant initial le système est dans l'état $|\varphi_1\rangle$, le taux d'ionisation à l'instant t ne varie pas selon une loi exponentielle, mais s'accroît par paliers successifs (Voir Figure 1 et §.1.3.2). On ne peut dans ce cas décrire l'évolution du système à l'aide d'une seule constante de temps et définir une probabilité d'ionisation par unité de temps pour l'état $|\varphi_1\rangle$.

Les expériences ont été effectuées en comparant, à un instant t_1 , le taux d'ionisation du système $P(t_1)$ à sa valeur asymptotique $P(\infty)$, la valeur mesurée du rapport $P(t_1)/P(\infty)$ étant voisine de 1/10 . Dans le cas où le couplage V_{12} est de l'ordre de grandeur de $\frac{\Gamma_{22}}{2}$ (ou supérieur), cette mesure est effectuée aux temps courts devant $\frac{1}{\Gamma_{22}}$; lorsque le régime transitoire lié aux phénomènes d'oscillations de Rabi a une durée non négligeable devant t_1 , il est très délicat de vouloir relier la valeur relative du taux d'ionisation $P(t_1)/P(\infty)$ à une des constantes de temps apparaissant dans l'étude de l'évolution du système.

Dans le cas du système à trois niveaux que nous avons analysé ci-dessus, et au voisinage du champ critique de stabilisation $\mathcal{F}_{st}$, l'évolution du système est essentiellement déterminée par une seule constante de temps (inverse de la largeur γ_1 la plus étroite des états propres de l'hamiltonien effectif). Au-delà du régime transitoire la probabilité d'ionisation $P(t)$, si l'on suppose qu'à l'instant $t=0$ le système est dans l'état $|\varphi_1\rangle$, est de la forme :

$$P(t) = 1 - \cos^2\theta \cdot e^{-\gamma_1 t}$$

où $\cos^2\theta$ est voisin de la population emprisonnée dans l'état stable $|\bar{\varphi}_1\rangle$ quand $\mathcal{F} = \mathcal{F}_{st}$; $\cos^2\theta$ est de l'ordre de $\frac{V_{12}^2}{V_{12}^2 + V_{23}^2}$ [cf. note de la page 149 : rappelons que pour que la condition (10) de stabilisation soit satisfaite au voisinage du point de croisement des niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ il faut que V_{12} et V_{23} soient du même ordre de grandeur]. Pour des temps longs devant $\frac{1}{\Gamma_{22}}$ ($t \gg \frac{1}{\Gamma_{22}}$) mais courts devant $\frac{1}{\gamma_1}$ il y a donc la possibilité de définir une probabilité d'ionisation par unité de temps proportionnelle à γ_1. Mais $P(t)$ est alors supérieur à $1 - \cos^2\theta$; il n'est pas possible d'affirmer qu'un instant t_1 tel que $\frac{P(t_1)}{P(\infty)} = \frac{1}{10}$ correspond à un instant où le régime transitoire a disparu.

De façon générale il est donc très difficile de définir une probabilité d'ionisation par unité de temps. Ceci peut être fait sans ambiguïté quand un état discret est couplé à un continuum lorentzien, lorsque ce couplage est faible et lorsque l'évolution du système est étudiée après un temps suffisamment long ($t \gg \frac{1}{\Gamma_{22}}$) pour que le régime transitoire (où apparaissent des oscillations de Rabi) ait disparu.

L'étude complète du système devrait considérer aussi le processus d'excitation des états $|\Phi_E)$, $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ à partir de l'état fondamental $|g\rangle$ par un rayonnement électromagnétique peu intense. Dans la discussion ci-dessus concernant l'évolution des populations des états du système nous avons supposé qu'à l'instant initial le système est dans l'état $|\varphi_1\rangle$. Il serait intéressant d'étudier la dynamique du système $|\Phi_E)$, $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_3\rangle$, $|g\rangle$ (où le niveau $|g\rangle$ est faiblement couplé aux autres niveaux), en supposant qu'à l'instant initial le système est dans l'état $|g\rangle$. Une telle analyse présente l'intérêt de traiter simultanément le phénomène d'excitation des états $|\Phi_E)$, $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ et l'ionisation par champ de ces états, la seule grandeur observable étant le taux de production des ions ou des électrons. Dans les expériences qui ont été faites, le système était excité par une impulsion laser très courte ($\sim 10^{-7}$ s) et la mesure portait sur le nombre des ions qui arrivaient sur le détecteur pendant un intervalle de temps t_1 (de 0,2 à 20 μs) après l'excitation laser. On peut penser qu'au voisinage du champ critique $\mathcal{F}_{st}$ le système est porté à la fin de l'impulsion laser, essentiellement dans l'état quasi-stable $|\bar{\varphi}_1\rangle$, si on suppose que la vitesse d'ionisation des autres états est suffisamment grande. On mesure alors, après l'excitation laser, la probabilité d'ionisation $P(t)$ quand le système a été préparé dans l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$. Celui-ci n'est pas couplé à l'état $|\bar{\varphi}_3\rangle$ et s'ionise à cause de son couplage $\bar{V}_{12}$ (très faible) avec le niveau $|\varphi_2\rangle$ ionisé par champ : par conséquent tout se passe comme si la système était constitué d'un seul niveau qui s'ionise lentement avec la durée de vie $\frac{1}{\gamma_1}$. On peut dans ce cas définir une probabilité d'ionisation par unité de temps pour le système.

3. Interaction de N états discrets avec un seul continuum.

Dans le dernier paragraphe de ce chapitre nous étudions de façon générale un système comportant N états discrets couplés au même continuum. Nous montrons que les résultats obtenus dans le cas simple ne faisant intervenir que deux états discrets se généralisent de façon immédiate.

3.1 Résolution générale.

3.1.1 Hypothèses.

Les états propres de l'hamiltonien H_0 sont N états discrets $|\varphi_i\rangle$ et un continuum $|\varphi_E\rangle$. Les états sont "orthonormalisés". Le couplage V est tel que

$$\begin{aligned} &\langle\varphi_i|V|\varphi_j\rangle = V_{ij} \\ &\langle\varphi_i|V|\varphi_E\rangle = V_i(E) \quad \text{réel} \\ &\langle\varphi_E|V|\varphi_{E'}\rangle = 0 \quad \text{(continuum prédiagonalisé).} \end{aligned} \tag{1}$$

Les mêmes hypothèses qu'au §.1.1 sont faites. Rappelons que :

1) le continuum est "plat" : les fonctions $V_i(E)$ varient lentement avec l'énergie ;

2) les écarts des niveaux $|E_i - E_j|$ sont beaucoup plus petits que la "largeur" du continuum L (on peut étendre celui-ci à l'infini). Le continuum est sans effet de bord.

3) les couplages sont faibles : $V_i^2(E)$, $|V_i(E)\ V_j(E)|$ sont petits devant L .

3.1.2 Etats propres de l'hamiltonien total.

3.1.2.a Formalisme de Fano.

Utilisant la méthode développée par Fano [8], les états propres $|\Psi_E)$ de l'hamiltonien total peuvent être développés sur la base des états propres de H_0 :

$$|\Psi_E) = \sum_{i=1}^{N} a_i(E)\ |\varphi_i\rangle + \int b_{E'}(E)\ |\varphi_{E'}\rangle\ dE' \quad . \tag{2}$$

Ils safisfont à l'équation de Schrödinger

$$H\ |\Psi_E) = E\ |\Psi_E) \tag{3}$$

qui par projection sur les états du spectre continu de H_0 donne

$$b_{E'}(E) = \Big(\sum_i a_i(E)\ V_i(E')\Big)\ \Big(\frac{PP}{E-E'} + z(E)\ \delta(E-E')\Big) \quad . \tag{4}$$

La projection sur les états du spectre discret de H_0 conduit au système d'équations linéaires homogènes

$$E\ a_i(E) = E_i\ a_i(E) + \sum_i (F_{ij}(E) + V_{ij})\ a_j(E) + z(E)\Big(\sum_j a_j(E)\ V_j(E)\Big)V_i(E) \tag{5}$$

où $F_{ij}(E) = PP \int \frac{V_i(E')\ V_j(E')}{E - E'}\ dE'$ représente le couplage entre les états discrets i et j induit par l'interaction avec le continuum.

La fonction $z(E)$ apparaissant dans le système (5) est choisie de façon telle que le système admette une solution non triviale.

La méthode de résolution du système (5) est analogue à celle présentée au paragraphe 1 dans l'étude de deux états discrets couplés à un continuum. On diagonalise tout d'abord l'hamiltonien représentant

le couplage total (direct et indirect) entre les états discrets, c'est-à-dire qu'on détermine les états propres de la matrice ayant pour éléments

$$H_{ij} = E_i \, \delta_{ij} + V_{ij} + F_{ij} \quad . \tag{6}$$

Les valeurs propres $\bar{E}_i$ correspondent aux états propres $|\bar{\varphi}_i\rangle$; ces états sont appelés "états de la base intermédiaire de Fano". La matrice (6) étant hermitique, la matrice (M) décrivant le changement de base $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\bar{\varphi}_i\rangle$ vérifie $MM^+ = M^+M = \underline{1}$ où $\underline{1}$ est la matrice unitaire de dimensions $N \times N$; par définition

$$M \, H \, M^+ = \bar{\mathcal{E}} \tag{7}$$

$\bar{\mathcal{E}}$ est la matrice carrée $N \times N$ d'éléments $\bar{E}_i \, \delta_{ij}$.

Dans cette nouvelle représentation les états $|\bar{\varphi}_j\rangle$ sont couplés au continuum par l'interaction $\bar{V}$, dont les éléments de matrice sont donnés par

$$\bar{V}_j(E) = \langle \bar{\varphi}_j | V | \varphi_E \rangle$$

soit en notation matricielle $\bar{\mathcal{V}}(E) = M \, \mathcal{V}(E)$ où $\bar{\mathcal{V}}(E)$ et $\mathcal{V}(E)$ désignent les matrices de dimensions $N \times 1$ d'éléments $\bar{V}_j(E)$ et $V_i(E)$. En toute rigueur les éléments de matrice M_{ji} dépendent de E mais cette variation est négligeable compte tenu des hypothèses (§.3.1.1)

En posant $\bar{A}(E) = M.A(E)$ où $\bar{A}(E)$ et $A(E)$ sont les matrices $N \times 1$ d'éléments $\bar{a}_j(E)$ et $a_i(E)$, le système (5) peut s'écrire dans la base intermédiaire de Fano $|\bar{\varphi}_j\rangle$ sous la forme matricielle

$$E \, \bar{A}(E) = \bar{\mathcal{E}} \, \bar{A}(E) + (z(E) / 2\pi) \, \bar{\Gamma} \, \bar{A}(E) \tag{8}$$

où on a introduit la matrice $\bar{\Gamma}$ ayant pour éléments $\bar{\Gamma}_{ij} = 2\pi \, \bar{V}_i(E) \, \bar{V}_j(E)$.

Ce système admet une solution non triviale si le déterminant de la matrice des coefficients est nul, c'est-à-dire si

$$\det\left|(\bar{E}_i - E)\,\delta_{ij} + \frac{z(E)}{2\pi}\,\bar{\Gamma}_{ij}\right| = 0 \quad . \tag{9}$$

Compte tenu de la relation $\bar{\Gamma}_{ij}^{\,2} = \bar{\Gamma}_{ii}\,\bar{\Gamma}_{jj}$, $z(E)$ est déterminé sans ambiguïté par la relation

$$z(E) = -\frac{\pi}{\operatorname{tg}\,\Delta(E)} \qquad \text{avec} \qquad \operatorname{tg}\,\Delta(E) = \sum_i \operatorname{tg}\,\delta_i(E) = \sum_i -\frac{\pi\,\bar{V}_i^2}{E-\bar{E}_i} \tag{10}$$

Les coefficients $\bar{a}_i(E)$ sont alors déterminés à un facteur multiplicatif près par résolution du système (8).

La condition de normalisation de la fonction $|\Psi_E)$ selon une fonction de Dirac de l'énergie est équivalente à [8] :

$$\left|\sum_j \bar{V}_j\,\bar{a}_j(E)\right|^2 = [\pi^2 + z^2(E)]^2$$

si bien que les états propres de H ont pour expression

$$|\Psi_E) = \cos\,\Delta(E) \times \left[\sum_i \frac{\operatorname{tg}\,\delta_i(E)}{\pi\,\bar{V}_i}\,|\bar{\Phi}_i\rangle - |\varphi_E\rangle\right] \tag{11}$$

où $|\bar{\Phi}_i\rangle = |\bar{\varphi}_i\rangle + PP\int \frac{\bar{V}_i(E')}{E-E'}\,|\varphi_{E'}\rangle\,dE'$

représente l'état discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$ perturbé par les états du continuum non résonnants.

3.1.2.b Formalisme de la résolvante.

Dans le formalisme de l'opérateur résolvante, si P est l'opérateur projection sur les N états discrets, on peut écrire puisque l'hamiltonien H est diagonal sur l'espace de projection de Q :

$$P\ G(z)\ P = \frac{P}{z - H_{eff}}$$

où $P\ H_{eff}\ P = P\ H\ P + P\ R(z)\ P$ avec $R(z) = H \frac{Q}{z - Q\ H_0\ Q} H$;

en remarquant que

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \langle \varphi_i | R(E + i\varepsilon) | \varphi_j \rangle = F_{ij}(E) - \frac{i}{2} \Gamma_{ij}$$

avec $\Gamma_{ij} = 2\pi\ V_i\ V_j$,

les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif s'écrivent

$$\langle \varphi_i | H_{eff} | \varphi_j \rangle = E_i\ \delta_{ij} + V_{ij} + F_{ij} - \frac{i}{2} \Gamma_{ij}$$

ou encore en utilisant la relation (6)

$$\langle \varphi_i | H_{eff} | \varphi_j \rangle = H_{ij} - \frac{i}{2} \Gamma_{ij} \quad .$$

Dans la base intermédiaire de Fano les éléments de matrice sont alors obtenus par le changement de base $(M)(H_{eff})(M^+)$ et sont donnés par la relation $\langle \bar{\varphi}_i | H_{eff} | \bar{\varphi}_j \rangle = \bar{E}_i\ \delta_{ij} - \frac{i}{2} \bar{\Gamma}_{ij}$. Les états $|\bar{\varphi}_i\rangle$ de la base intermédiaire de Fano sont les états propres de la partie réelle de l'hamiltonien effectif correspondant aux énergies propres $\bar{E}_i$. Les pôles de l'opérateur $P\ G(z)\ P$ sont les énergies propres de cet hamiltonien effectif : elles vérifient la condition

$$\det (\bar{E}_i\ \delta_{ij} - \frac{i}{2} \bar{\Gamma}_{ij} - E\ \delta_{ij}) = 0$$

qui est identique à l'équation (9) quand $z(E) = -i\pi$. Les valeurs propres complexes de l'hamiltonien effectif sont donc les racines de l'équation

$$\boxed{z(E) = -i\pi} \qquad (12a)$$

qui est équivalente à

$$\prod_i (E-\bar{E}_i) = -i\pi \sum_i \prod_{k\neq i} V_i^2 (E-\bar{E}_k) \quad . \qquad (12b)$$

L'équation (12b) est une équation de degré N. Elle a N racines complexes que l'on note $E_{(i)}$.

Dans l'Appendice II-A nous montrons comment l'expression des fonctions d'onde exactes du système total peut être obtenue en utilisant le formalisme de la résolvante.

3.1.3 Densité d'états.

Il est possible d'exprimer le facteur $\cos \Delta(E)$ apparaissant dans l'expression des états propres de l'hamiltonien H (Eq. 11) en fonction des racines complexes $E_{(i)}$ de l'hamiltonien effectif. En effet d'après la définition de $\operatorname{tg} \Delta(E)$ et la valeur de $z(E)$ (Eq. 10) :

$$\cos^2 \Delta(E) = \frac{z^2(E)}{z^2(E)+\pi^2} = \frac{1}{1+\left(\sum_i \frac{\pi \bar{V}_1^2}{E-\bar{E}_i}\right)^2} = \frac{\prod_j (E-\bar{E}_j)^2}{\left|\prod_i (E-\bar{E}_i) + i\pi \sum_j \bar{V}_j^2 \prod_{k\neq j} (E-E_k)\right|^2}$$

soit en introduisant $E_{(i)}$, les racines de l'équation (12b)

$$\cos^2 \Delta(E) = \frac{\prod_i (E-\bar{E}_i)^2}{\left|\prod_i (E-E_{(i)})\right|^2} \qquad (13)$$

Pour généraliser le résultat obtenu dans l'étude du couplage de deux états discrets couplés à un même continuum on peut définir une densité d'états $c(E)$ pour les états du continuum diagonalisés

$$c(E) = \frac{\cos^2 \Delta(E)}{\prod_i (E - \bar{E}_i)^2} = \frac{1}{\prod_i |E - E_{(i)}|^2} \quad * \qquad (14a)$$

Les fonctions d'onde $|\Psi_E)$ s'expriment alors sous la forme

$$|\Psi_E) = - \sqrt{c(E)} \left\{ \sum_i \bar{V}_i \, |\bar{\Phi}_i\rangle \prod_{k \neq i} (E - \bar{E}_k) + \prod_i (E - \bar{E}_i) \, |\varphi_E\rangle \right\}$$

où le facteur $\{\ \}$ varie régulièrement en fonction de l'énergie.
On peut représenter toute grandeur mesurable par un opérateur. Cet opérateur est développé sur la base des états propres $|\Psi_E)$ par l'intermédiaire des projecteurs $|\Psi_E)(\Psi_E|$. Donc chaque grandeur mesurable est proportionnelle à $c(E)$.

En introduisant les parties réelles et imaginaires des valeurs propres de l'hamiltonien effectif

$$E_{(i)} = \mathcal{E}_i - i \frac{\gamma_i}{2}$$ on pourra écrire :

$$c(E) = \prod_i \frac{1}{|E - \mathcal{E}_i|^2 + \left|\frac{\gamma_i}{2}\right|^2} \qquad (14b)$$

---

* Remarquons que la quantité $c(E)$ ainsi définie est homogène à $[E]^{-2N}$ où $[E]$ a la dimension d'une énergie. Il ne s'agit pas à proprement parler d'une densité d'états qui a pour dimension $[E]^{-1}$. En toute rigueur il faudrait introduire dans l'équation (14a) le facteur multiplicatif R^{2N+1} où R désigne l'unité d'énergie, par exemple le Rydberg. Nous n'écrirons pas ce facteur qui est une constante quand N est fixé.

ou encore en utilisant l'expression de $\cos^2 \Delta(E)$

$$c(E) = \frac{1}{\left| 1 + i\pi \sum_j \frac{\bar{V}_j^2}{E - \bar{E}_j} \right|^2} \qquad (14c)$$

$c(E)$ apparaît comme le produit de N fonctions lorentziennes centrées en $\mathcal{E}_i$ et de largeur γ_i . La densité d'états est donc constituée d'au plus N pics. Ces pics ne peuvent être résolus que si l'écart entre deux résonances successives $|\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j|$ est supérieur à la somme des demi-largeurs $\frac{\gamma_i + \gamma_j}{2}$. Cette structure apparaît dans le spectre énergétique de toute observable $A(E)$ éventuellement modifiée par un facteur $a(E)$ spécifique de l'observable étudiée et provenant du facteur $\{\ \}$ apparaissant dans l'expression des fonctions d'onde.

3.1.4 Profils observés dans les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement lumineux peu intense.

En présence d'un rayonnement lumineux peu intense le spectre d'absorption à partir d'un état $|g\rangle$ vers un état du continuum couplé à N états discrets peut être étudié en traitant les effets du champ électromagnétique au premier ordre de la théorie des perturbations. L'élément de matrice de l'opérateur transition D a pour expression

$$\langle g|D|\Psi_E\rangle \propto -\sqrt{c(E)} \left[\sum_i \bar{V}_i \prod_{k \neq i} (E - \bar{E}_k) \langle g|D|\bar{\Phi}_i\rangle + \prod_i (E - \bar{E}_i) \langle g|D|\varphi_E\rangle \right] .$$

En introduisant le paramètre de Fano $\bar{q}_i$ et la largeur $\bar{\Gamma}_i$ qui seraient associés à l'état discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$ s'il interagissait seul avec le continuum

$$\bar{q}_i = \frac{\langle g|D|\bar{\Phi}_i\rangle}{\pi\, \bar{V}_i\, \langle g|D|\varphi_E\rangle} \qquad \bar{\Gamma}_i = 2\pi\, \bar{V}_i^2 \tag{15}$$

on peut écrire

$$\left|\langle g|D|\Psi(E)\rangle\right|^2 = c(E)\left|\langle g|D|\varphi_E\rangle\right|^2 \times \left|\tfrac{1}{2}\sum_i \bar{q}_i\, \bar{\Gamma}_i \prod_{k\neq i}(E-\bar{E}_k) + \prod_i (E-\bar{E}_i)\right|^2 \tag{16a}$$

ou en introduisant les largeurs réduites $\bar{\varepsilon}_i = \dfrac{E-\bar{E}_i}{\bar{\Gamma}_i/2}$ associées à chacun des états discrets

$$\left|\langle g|D|\Psi_E\rangle\right|^2 = \left|\langle g|D|\varphi_E\rangle\right|^2 \frac{\left(\sum_i \dfrac{\bar{q}_i}{\bar{\varepsilon}_i} + 1\right)^2}{\left(1+\left(\sum_i \dfrac{1}{\bar{\varepsilon}_i}\right)^2\right)} \tag{16b}$$

ce qui généralise l'expression obtenue dans le cas d'un seul état discret couplé à un continuum. Le résultat ci-dessus peut être obtenu très simplement en utilisant les fonctions propres $|\Psi_E^{\pm}\rangle$ construites dans le formalisme de la résolvante (Appendice II-A).

La dépendance en énergie du profil d'absorption est donnée par le produit de trois facteurs

- $\left|\langle g|D|\varphi_E\rangle\right|^2$ qui représente la transition directe vers le continuum non perturbé ;

- $c(E)$ la densité d'états dans le continuum modifié par l'interaction avec les états discrets. Cette densité d'états tient compte des phénomènes d'interférence entre "voies d'autoionisation".

- un facteur qui est spécifique du phénomène étudié.

Ce terme fait apparaître des phénomènes d'interférence entre les différentes "voies de photoionisation" (c'est-à-dire d'absorption) : transition directe ou par l'intermédiaire de chacun des états discrets $|\bar{\varphi}_i\rangle$.

Au passage par la résonance $\bar{E}_i$, tous les termes changent de signe à l'exception du terme $\bar{q}_i \bar{\Gamma}_i$. Les interférences entre ces deux séries de termes sont donc constructives d'un côté de la résonance et destructives de l'autre côté. Ces phénomènes d'interférence modifient donc les profils issus de la densité d'états $c(E)$ et sont à l'origine de la dissymétrie des profils observés. En fait on n'observe jamais directement la densité d'états mais uniquement la densité de force d'oscillateur qui dépend des termes d'interférence entre "voies d'autoionisation" et entre "voies de photoionisation". Les interférences entre voies de photoionisation peuvent en particulier "creuser" des trous d'absorption (minimum nul ou fenêtre de transmission). La position de ces minimums nuls est donnée par une équation réelle de degré N . Il y a donc au plus N minimums nuls. Leur position, leur nombre et par conséquent la forme du profil dépendent beaucoup des valeurs des paramètres $\bar{q}_i$.

3.2 Exemples de profils d'absorption dans un système à trois niveaux discrets interagissant avec le même continuum.

3.2.1 Justification de cette étude : spectre de photoionisation Stark du rubidium.

Comme nous l'avons déjà signalé, notre travail a été suscité par le désir de mieux comprendre et d'interpréter les spectres expérimentaux obtenus au Laboratoire Aimé Cotton [1] concernant l'étude de la photoionisation d'atomes alcalins en présence d'un champ électrique intense $\mathcal{F}$. Le domaine d'énergie étudié se situe entre la limite d'ionisation en champ nul $(E_0 = 0)$ et la limite classique d'ionisation en présence

du champ $\mathcal{F}$ ($E_c = -2\sqrt{\mathcal{F}}$) [15]. Les spectres expérimentaux présentent de nombreuses résonances plus ou moins étroites dont les profils souvent dissymétriques sont très sensibles à la polarisation de la lumière excitatrice [54]. Pour identifier les différentes résonances observées dans les spectres de photoionisation Stark d'atomes alcalins - atomes à un électron optique - il est naturel de partir des résultats obtenus dans l'étude théorique du spectre Stark de l'atome d'hydrogène. Dans le domaine d'énergie s'étendant de E_c à E_0 ce spectre comporte des états quasi-discrets que l'on peut identifier à l'aide des nombres quantiques paraboliques (n , n_1 , m_ℓ) [15] et des états appartenant à différents continuums (E , n_1 , m_ℓ). Dans le cas de l'hydrogène, si on néglige les effets relativistes, les différents états ne sont couplés par aucune interaction [55]. La largeur des états quasi-discrets qui est déterminée uniquement par le phénomène d'ionisation par champ, reste très faible même pour des états quasi-discrets situés au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul. Ainsi par exemple, pour un champ $\mathcal{F} = 9950$ V/cm, la résonance $n=19$, $n_1=18$, $m_\ell=0$, qui a pour position $E = -110$ cm^{-1} , a une largeur égale à $\Gamma = 8$ mK . Toute interaction qui brise la symétrie spécifique au potentiel $(-\frac{1}{r} + \mathcal{F}z)$ couple entre eux les différents états [16], si bien qu'on est ramené à l'étude d'un système comportant un grand nombre d'états discrets couplés à des continuums. Les spectres de photoionisation, en présence d'un champ électrique, de l'état excité $3\,^2P_{3/2}\ F = M_F = 3$ de l'atome de sodium [5] ou de l'état $5\,^2P_{3/2}\ F = M_F = 4$ de l'atome de rubidium [3] , présentent au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul ($E \lesssim 0$) un très grand nombre de résonances. Dans un tel cas correspondant à un

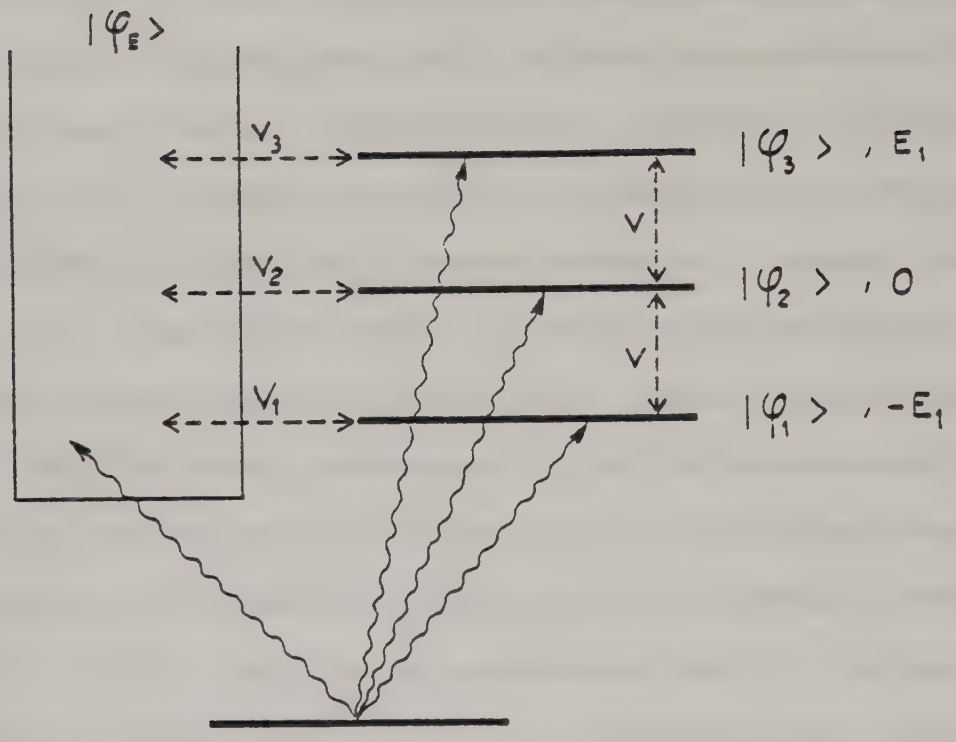


FIGURE II-11

Profils observés dans un système comportant trois niveaux discrets couplés au même continuum

<------> interaction interne à l'atome

opérateur transition

ensemble dense d'états discrets couplés à des continuums, on ne peut traiter chacune des résonances de façon isolée. D'autre part les résonances présentées dans les différents spectres [2] peuvent être classées en deux séries distinctes selon leur largeur et leur profil et, très souvent, on observe une alternance de raies étroites et symétriques et de raies plus larges ayant des profils nettement dissymétriques. Ceci nous a conduits à étudier en détail les profils existant dans les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement peu intense lorsque l'état excité est constitué par un système comportant trois niveaux couplés à un même continuum.

3.2.2 Forme générale des profils d'absorption dans un système comportant trois niveaux discrets. Interférences entre voies de photoionisation et stabilisation.

On peut illustrer la discussion sur la forme générale du profil d'absorption dans un système à trois niveaux discrets. On a choisi le système présenté sur la Figure 11 où les résonances isolées sont caractérisées par leur largeur $\Gamma_{11} = \Gamma_{33}$, $\Gamma_{22} = 4\Gamma_{11}$ ($\Gamma_{11} = 1{,}5707\ 10^{-4}$) (en unités arbitraires) et leur paramètre de Fano individuel $|q_1| = |q_2| = |q_3|$ (=1,59). On a choisi $q_1 = q_3 = -q_2$ et $q_2 > 0$. Ces trois niveaux sont couplés entre eux par une interaction directe

$$V_{12} = V_{23} = V \quad \text{et} \quad V_{13} = 0 \ .$$

On considère qu'on est loin du seuil du continuum supposé plat. On a choisi l'origine des énergies à la position du niveau 2 et les niveaux 1 et 3 ont pour énergie $-E_1$ et E_1 respectivement.

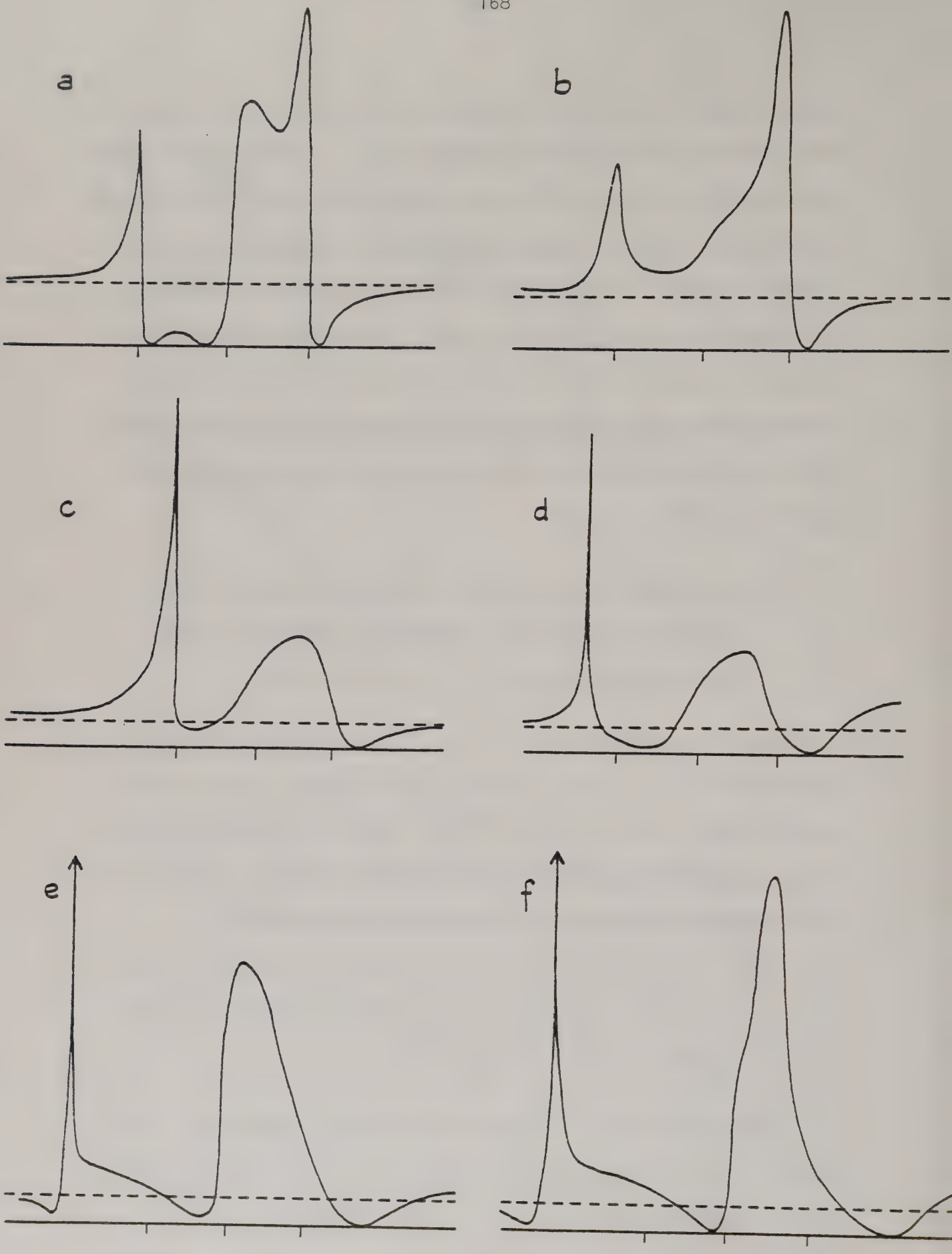


FIGURE II-12 : Profils observés dans un système comportant trois niveaux discrets couplés au même continuum. Les caractéristiques des niveaux sont reportées dans les Tableaux I et II.

----- fond continu ——— position des niveaux non perturbés.

Ces profils sont étudiés pour différents écarts d'énergie entre les niveaux 1 et 3 et pour différentes valeurs du couplage V et sont présentés sur la Figure 12.

On maintient V=0 et E varie en restant supérieur à $(\Gamma_{11}+\Gamma_{22})/2$. Quand $E_1 = 2.10^{-3}$ (Fig. 12a) les trois résonances sont bien définies mais les effets d'interférences entre voies de photoionisation sont importants . Les profils interfèrent deux à deux : les interférences sont destructives entre les résonances si les paramètres q sont de signe contraire (entre 1 et 2) et constructives dans le cas contraire (entre 2 et 3). Dans le Tableau I sont reportées les positions et les largeurs des niveaux couplés, états propres de l'hamiltonien effectif : on vérifie que celles-ci sont peu modifiées par rapport à celles associées aux niveaux individuels. La forme du profil est due essentiellement à l'effet du troisième facteur, c'est-à-dire aux interférences entre voies d'absorption, et les interférences entre voies d'autoionisation sont négligeables.

Pour V=0 , $E_1 = 6.10^{-4}$, le Tableau I indique que les niveaux couplés 1 et 3 se sont largement rapprochés en restant symétriques par rapport au niveau 2 et gardent des largeurs égales entre elles. Les largeurs ont été sensiblement modifiées : le niveau central s'élargit au détriment des niveaux 1 et 3. Dans le profil associé (Fig. 12b) l'un des maximums (le deuxième) disparaît et est "englobé" dans la résonance du niveau 3 qui s'"élargit" davantage que ne l'indique le Tableau I. Les effets d'interférence entre voies de photoionisation sont très importants puisque deux des minimums nuls, présents dans les profils

de Fano des niveaux 1 et 2 supposés isolés, disparaissent.

$\Gamma_{11} = 1{,}57.10^{-4}$ $\Gamma_{22} = 6{,}28.10^{-4}$ $\Gamma_{33} = 1{,}57.10^{-4}$

$V = 0$ $E_1 = -E$ $E_2 = 0$ $E_3 = E$

	E	$\mathcal{E}_1$	$\mathcal{E}_2$	$\mathcal{E}_3$	γ_1	γ_2	γ_3
a	2.10^{-3}	$-1{,}98.10^{-3}$	0	$1{,}98.10^{-3}$	$1{,}532.10^{-4}$	$6{,}36.10^{-4}$	$1{,}532.10^{-4}$
b	6.10^{-4}	$-0{,}56.10^{-4}$	0	$0{,}56.10^{-4}$	$1{,}162.10^{-4}$	$7{,}08.10^{-4}$	$1{,}162.10^{-4}$

TABLEAU I

Valeurs propres complexes $\mathcal{E}_j - i\,\gamma_{j/2}$ de l'hamiltonien effectif décrivant le système formé de trois niveaux discrets couplés à un même continuum (unités arbitraires).

On maintient maintenant constant l'écart entre les niveaux $E_1 = 6.10^{-4}$ et on modifie le couplage V. Les Figures 12c et 12d correspondent respectivement à $V = 2.10^{-4}$ et $V = 3.10^{-4}$. Le Tableau II indique les différentes valeurs des positions et des largeurs des niveaux couplés. Quand V augmente jusqu'à la valeur $V = 4{,}2426.10^{-4}$ le niveau central s'écarte de sa position initiale et sa largeur diminue de façon spectaculaire. On observe alors une résonance très étroite et très fine, dont la position se déplace vers les énergies négatives. Ceci apparaît dans le profil sous la forme d'un pic qui s'affine en se déplaçant vers la gauche. Les deux autres niveaux sont toujours englobés dans une même "résonance" dissymétrique et de grande largeur : ceci est dû d'une part à l'élargissement très important du niveau 3 et, d'autre

part, au phénomène d'interférences constructives entre les voies de photoionisation associées aux profils 2 et 3.

La modification du profil est spectaculaire puisque, lorsque l'intensité du couplage V se rapproche de la valeur critique V_c, on observe une résonance dont la largeur décroît considérablement et qui devient de plus en plus intense. Ce phénomène ne peut être expliqué si on considère le seul phénomène d'interférence entre les différentes voies de photoionisation, mais est directement relié à l'apparition d'un état discret dans la densité d'états associée au système total.

En effet si on diagonalise la partie réelle de l'hamiltonien effectif décrivant ce système à trois niveaux couplés à un même continuum, on obtient, comme états propres de la base intermédiaire de Fano, des états dont la position et la largeur sont données par

$$\bar{E}_+ = X \qquad \bar{\Gamma}_+ = (X\sqrt{\Gamma_{11}} + V\sqrt{\Gamma_{22}})^2 / X^2$$

$$\bar{E}_0 = 0 \qquad \bar{\Gamma}_0 = +\Gamma_{22} E_1^2 / X^2 \qquad \text{où} \quad X = \sqrt{2V^2 + E_1^2}$$

$$\bar{E}_- = -X \qquad \bar{\Gamma}_- = (X\sqrt{\Gamma_{11}} - V\sqrt{\Gamma_{22}})^2 / X^2$$

Lorsque le couplage V atteint la valeur critique V_c donnée par

$$(2V_c^2 + E_1^2)\,\Gamma_{11} = \Gamma_{22}\, V_c^2$$

la largeur de l'état $\bar{\Gamma}_-$ s'annule. Il apparaît donc un état discret d'énergie $\bar{E}_- = -\sqrt{2V_c^2 + E_1^2} = -\sqrt{\frac{\Gamma_{22}}{\Gamma_{11}}}\,|V_c|$.

On retrouve une propriété générale observée dans tout système comportant N états discrets couplés au même continuum : lorsqu'on fait varier

TABLEAU II

Positions $\mathcal{E}$ et largeurs γ des niveaux couplés

(unités arbitraires)

$\Gamma_{11} = 1{,}57.10^{-4}$ $\Gamma_{22} = 6{,}28.10^{-4}$ $\Gamma_{33} = 1{,}57.10^{-4}$

$E = 6.10^{-4}$ $V = 2.10^{-4}$

$\mathcal{E}_1 = -6{,}58.10^{-4}$ $\mathcal{E}_2 = 0{,}85.10^{-4}$ $\mathcal{E}_3 = 5{,}72.10^{-4}$

c

$\gamma_1 = 1{,}92.10^{-5}$ $\gamma_2 = 5{,}42.10^{-4}$ $\gamma_3 = 3{,}79.10^{-4}$

$E = 6.10^{-4}$ $V = 3.10^{-4}$

$\mathcal{E}_1 = -7{,}34.10^{-4}$ $\mathcal{E}_2 = 0{,}82.10^{-4}$ $\mathcal{E}_3 = 6{,}51.10^{-4}$

d

$\gamma_1 = 4{,}36.10^{-6}$ $\gamma_2 = 4.10^{-4}$ $\gamma_3 = 5{,}32.10^{-4}$

$E = 6.10^{-4}$ $V = 4.10^{-4}$

$\mathcal{E}_1 = -8{,}24.10^{-4}$ $\mathcal{E}_2 = 0{,}64.10^{-4}$ $\mathcal{E}_3 = 7{,}6.10^{-4}$

$\gamma_1 = 1{,}2.10^{-7}$ $\gamma_2 = 3{,}06.10^{-4}$ $\gamma_3 = 6{,}34.10^{-4}$

$E = 6.10^{-4}$ $V = 6.10^{-4}$

$\mathcal{E}_1 = -10.10^{-4}$ $\mathcal{E}_2 = 0{,}35.10^{-4}$ $\mathcal{E}_3 = 10.10^{-4}$

e

$\gamma_1 = 3{,}48.10^{-6}$ $\gamma_2 = 1{,}90.10^{-4}$ $\gamma_3 = 7{,}48.10^{-4}$

$E = 6.10^{-4}$ $V = 8.10^{-4}$

f $\mathcal{E}_1 = -12{,}8.10^{-4}$ $\mathcal{E}_2 = 0{,}20.10^{-4}$ $\mathcal{E}_3 = 12{,}6.10^{-4}$

$\gamma_1 = 9{,}36.10^{-6}$ $\gamma_2 = 1{,}26.10^{-4}$ $\gamma_3 = 8{,}04.10^{-4}$

une des énergies ou des interactions permettant de décrire le système, il est toujours possible d'obtenir un état discret. En effet, on peut alors construire une superposition cohérente des N états discrets pour laquelle les voies d'autoionisation mettant en jeu les différents états discrets interfèrent de façon totalement destructive. Quand V dépasse cette valeur critique (Figs. 12e et 12f où $V = 6.10^{-4}$ et 8.10^{-4}) le niveau 1 s'élargit ; de plus le terme d'interférence entre voies de photoionisation modifie la dissymétrie de la résonance du premier niveau : le paramètre de Fano "apparent" change de signe.

Par ailleurs le Tableau II indique que les niveaux 2 et 3 "échangent" leurs largeurs : le niveau 2 devient plus étroit, le niveau 3 s'élargit. D'autre part le niveau 3 s'éloigne du niveau central jusqu'à reprendre une position symétrique du niveau 1, le niveau 2 garde une position proche de sa position initiale.

Quand $V > V_c$ (Figs. 12e et 12f) la partie du profil correspondant à $E > 0$ est dominée par le niveau 2 : le profil est dissymétrique et son paramètre q apparent est positif (rappelons que $q_2 > 0$). On peut noter que lorsque V passe d'une valeur inférieure à V_c (Fig. 12b) à une valeur supérieure à V_c (Fig. 12e) le paramètre apparent de cette résonance change de signe. La résonance autour de $E = 0$ ne peut pas néanmoins être confondue avec un profil de Fano classique à cause de la présence des deux minimums nuls qui l'encadrent. Au-delà de cette résonance (dominée par le niveau 2) apparaît une "bosse" qui prend forme quand V augmente. Elle est liée à la position et à la largeur du niveau 3.

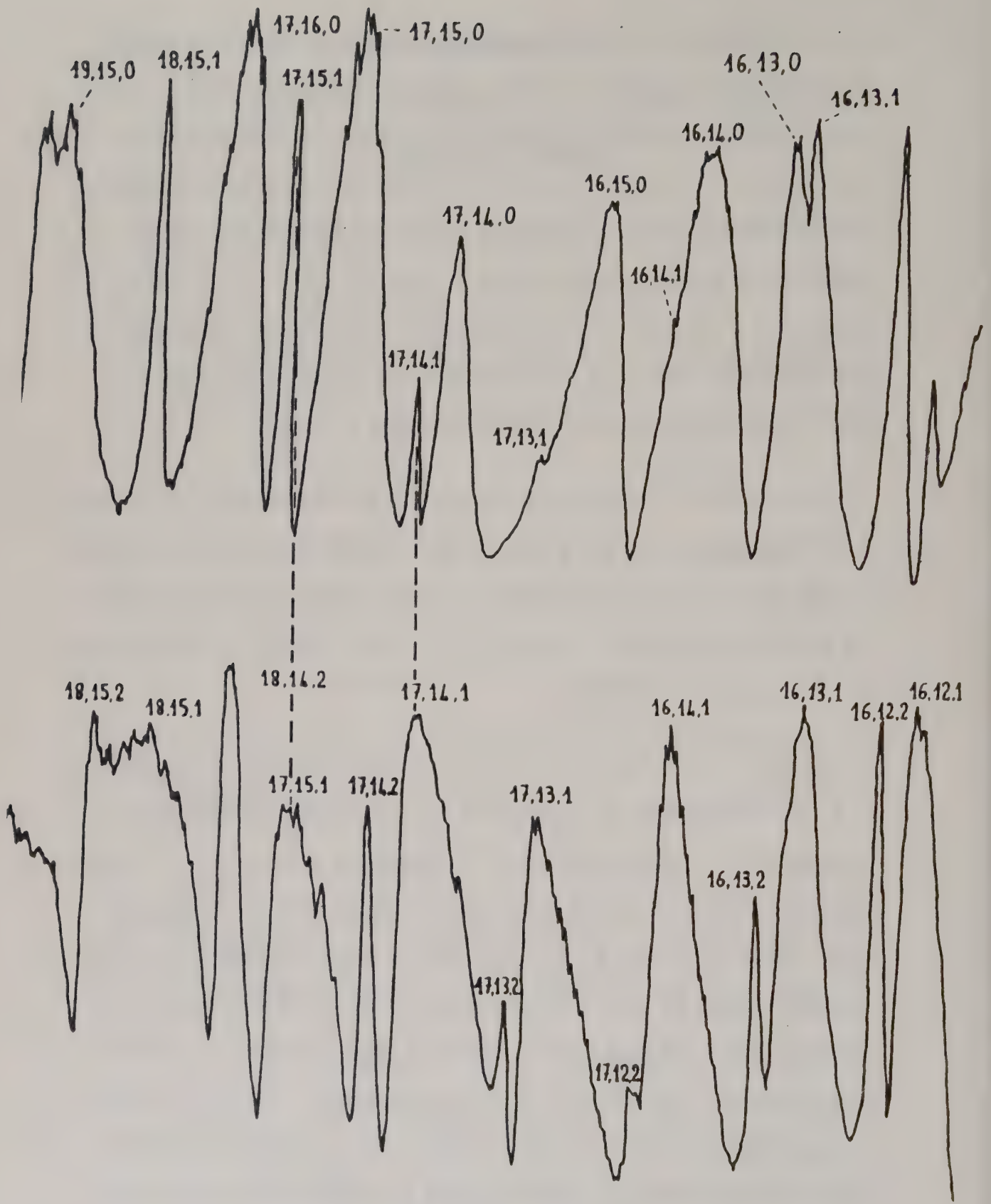


FIGURE II-13a

Enregistrements de spectres de photoionisation de l'atome de rubidium en excitation $\sigma^+\sigma^-$ et $\sigma^+\Pi$ au voisinage de la résonance $n=17$ $n_1=15$ $m_\ell=1$.

Quand la valeur de rapport $\left|\frac{V}{E_1}\right|$ devient très grande on observe une diminution de la largeur de la résonance centrale

$$\bar{\Gamma}_0 \simeq \Gamma_{22}\, E_1^2/2V^2 \quad .$$

Les deux résonances latérales s'approchent de positions symétriques $\bar{E}_{\pm} \simeq \sqrt{2V^2}$ et leurs largeurs tendent vers les valeurs limites

$$\bar{\Gamma}_+ = \frac{1}{2}\left[\sqrt{2\Gamma_{11}} + \sqrt{\Gamma_{22}}\right]^2 \quad \text{et} \quad \bar{\Gamma}_- = \left[\sqrt{2\Gamma_{11}} - \sqrt{\Gamma_{22}}\right]^2 \quad .$$

Dans le cas particulier où $2\Gamma_{11} \sim \Gamma_{22}$ la résonance E_+ devient très large et les deux autres résonances ont des largeurs infiniment petites.

L'étude de cet exemple a permis de mettre essentiellement en évidence les effets d'interférence entre les voies de couplage des états discrets avec le continuum ("voies d'autoionisation"). Ces effets sont contenus dans le facteur de "densité d'états" et se manifestent par les modifications importantes des largeurs des différentes résonances. Quand ces interférences sont totalement destructives, ceci apparaît de façon spectaculaire sous la forme d'une stabilisation d'un des états. Dans le paragraphe suivant nous étudions comment la densité d'états est modulée par un terme d'interférences caractéristique du problème étudié.

3.2.3 Spectres de photoionisation d'un état excité de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique.

Sur les Figures 13a et 13b sont reproduits des enregistrements de spectres de photoionisation d'un état excité de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique intense (effet Stark) dans une région proche de la limite d'ionisation en champ nul.

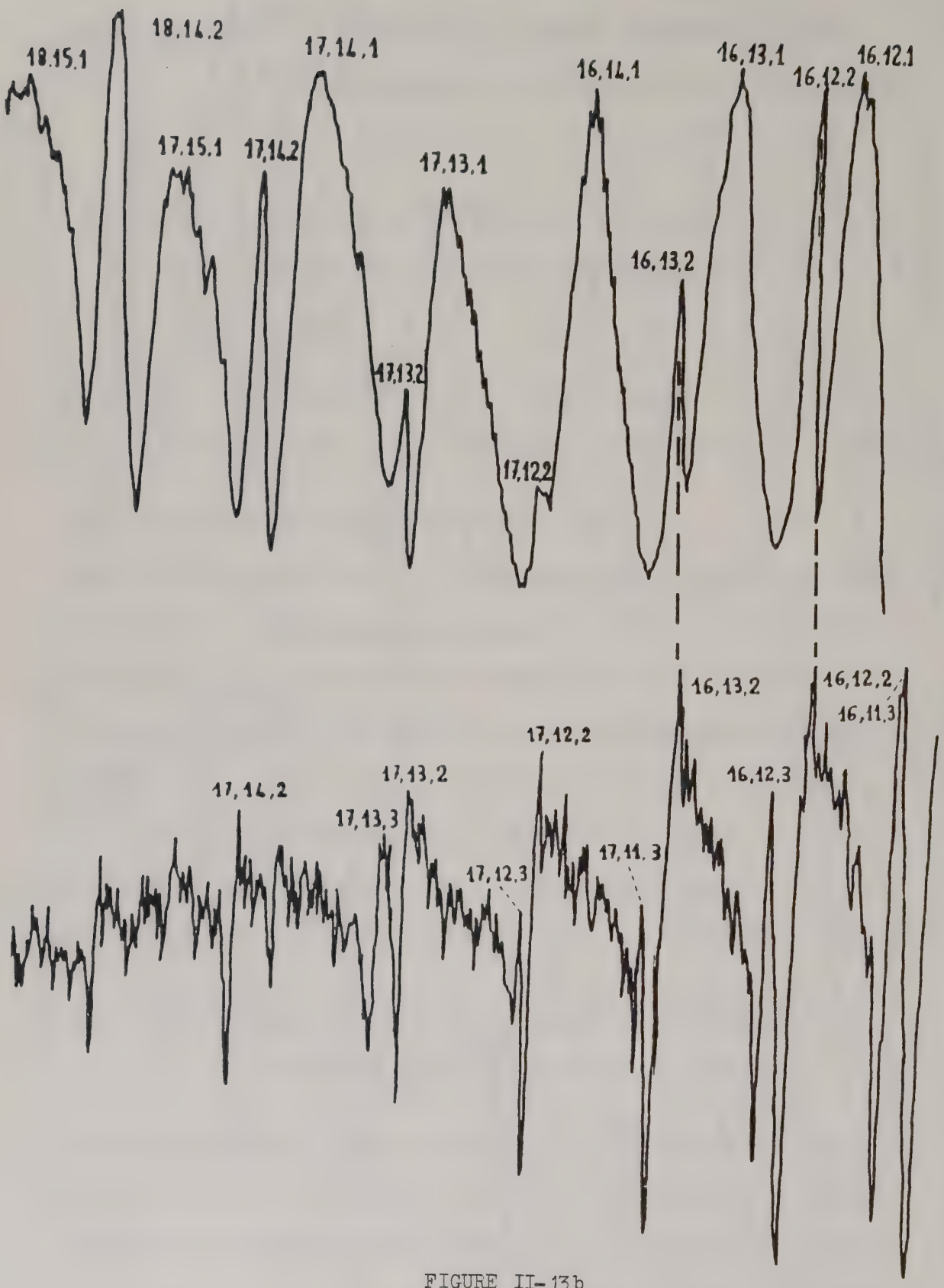


FIGURE II-13b

Enregistrements de spectres de photoionisation de l'atome de rubidium en excitation $\sigma^+\Pi$ et $\sigma^+\sigma^+$ au voisinage de la résonance $n=16$ $n_1=12$ $m_\ell=3$

Les atomes présents dans un jet atomique de rubidium naturel (72% ^{85}Rb, 28% ^{87}Rb) sont éclairés transversalement par un rayonnement laser monomode continu, de polarisation σ^+ . Les structures hyperfines de l'état fondamental $5\ ^2S_{1/2}$ et de l'état excité $5\ ^2P_{3/2}$ sont résolues, ainsi que celles correspondant aux deux isotopes. La fréquence du laser continu est accordée sur la transition entre les deux sous-niveaux hyperfins $5\ ^2S_{1/2}\ F=3$ - $5\ ^2P_{3/2}\ F'=4$ de l'isotope ^{85}Rb . Le rayonnement laser étant polarisé σ^+ , les processus successifs d'absorption et d'émission spontanée réalisent un pompage optique Zeeman [56]. Au bout d'un temps égal à quelques fois la durée de vie de l'état excité, toute la population du sous-niveau hyperfin $F=3$ de l'état fondamental $5\ ^2S_{1/2}$ se trouve dans l'état Zeeman $F=M_F=3$. Sous l'action du rayonnement σ^+ seul le sous-niveau Zeeman $5\ ^2P_{3/2}\ F'=M'_F=4$ est alors excité. Ainsi tous les atomes de l'isotope ^{85}Rb qui interagissent avec le rayonnement laser associé au deuxième étage sont initialement dans l'état parfaitement défini

$$5\ ^2P_{3/2}\quad m'_s = +1/2\quad m'_\ell = +1\quad m'_j = +3/2\quad F'=4\quad M'_F=4\ .$$

Le deuxième faisceau laser provenant d'un laser à colorant pulsé, pompé par un laser à azote est colinéaire soit au premier faisceau laser, soit au jet atomique. La polarisation de ce second étage peut donc être du type (σ^+ et σ^-) ou (π) . Enfin des bobines de Helmholtz annulent le champ magnétique résiduel subsistant dans la zone d'interaction. Cette zone est située entre les deux grilles d'un condensateur créant un champ électrique continu d'intensité $\mathcal{E} = 9950$ V/cm . Les ions produits dans la zone d'interaction sont défléchis vers un multiplicateur d'électrons.

Les trois spectres enregistrés correspondent respectivement aux polarisations $\sigma^+\sigma^-$, $\sigma^+\pi$ et $\sigma^+\sigma^+$ pour le rayonnement excitateur et le rayonnement ionisant. Les structures observées dans les trois spectres sont très différentes. Le spectre $\sigma^+\sigma^-$ (Fig. 13a) est le seul à comporter des structures s'étendant jusqu'au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul (E=0) . Ces structures sont très larges et très dissymétriques : elles ressemblent à des profils de Fano de paramètre q voisin de l'unité. Lorsqu'on s'éloigne de la limite d'ionisation en champ nul, les profils deviennent plus symétriques et il apparaît deux séries de raies alternées, les raies d'une série étant beaucoup plus étroites que celles de l'autre série.

Le spectre $\sigma^+\pi$ (Figs. 13a et 13b) ne comporte des structures que pour des énergies inférieures à $-125\ cm^{-1}$. Quand l'énergie décroît on observe d'abord quelques structures larges puis une alternance de raies larges et de raies étroites comme dans le spectre $\sigma^+\sigma^-$. Les raies étroites ont des profils symétriques et les raies larges ont un caractère légèrement dissymétrique. Le spectre $\sigma^+\sigma^+$ (Fig. 13b) a une allure très particulière : il présente des structures très étroites ressemblant à des profils de Fano de paramètre $q \simeq 1$. Au centre de ces "courbes de dispersion" apparaît un pic très étroit.

En conclusion, les structures enregistrées dans chacun des trois spectres étudiés peuvent être classées en deux groupes distincts selon les profils et les largeurs des raies observées : ainsi, chaque spectre comporte des raies étroites et symétriques et des raies larges et dissymétriques. De plus si on superpose les trois spectres, on constate que

les structures apparaissent dans les trois spectres approximativement aux mêmes énergies mais avec des profils et des largeurs très différents : ainsi les raies larges du spectre $\sigma^+\pi$ sont associées aux raies étroites du spectre $\sigma^+\sigma^-$ et réciproquement.

Ces expériences concernent la photoionisation d'un état de nombre quantique magnétique parfaitement défini, $m'_\ell=1$ en présence d'un rayonnement de polarisation bien déterminée. Si on suppose que l'influence du spin de l'électron est négligeable dans l'étude de l'état final, on s'attend à observer des structures correspondant à des états de nombre quantique magnétique bien déterminé, respectivement :

- $m_\ell=0$ dans le spectre $\sigma^+\sigma^-$
- $m_\ell=1$ dans le spectre $\sigma^+\pi$
- $m_\ell=2$ dans le spectre $\sigma^+\sigma^+$.

Nous avons essayé d'identifier les structures observées dans ces trois spectres en comparant leurs positions aux énergies calculées pour les résonances apparaissant dans le spectre de l'hydrogène soumis au même champ électrique, et caractérisées par les nombres quantiques paraboliques n , n_1 , m_ℓ . Si on suppose que m_ℓ est un nombre quantique exact pour chacun des trois spectres, seules les résonances les plus larges peuvent être identifiées. De plus si on compare les spectres du rubidium à ceux obtenus dans les mêmes conditions et pour la même intensité du champ électrique mais concernant la photoionisation de l'état $3\,^2P_{3/2}\ m'_\ell=1$ de l'atome de sodium [5], on constate que dans un domaine d'énergie donné les résonances sont deux fois plus nombreuses dans le cas du rubidium. Si on se rappelle qu'il existe une dégénérescence entre les structures des trois spectres du rubidium et qu'il s'agit

d'un atome relativement lourd, on peut penser que l'interaction spin-orbite joue un rôle prédominant. Dans ce cas seul m_j est un bon nombre quantique pour l'état final et vaut respectivement dans les trois spectres

$$m_j = 1/2 \quad \text{dans le spectre} \quad \sigma^+\sigma^-$$
$$m_j = 3/2 \quad \text{dans le spectre} \quad \sigma^+\pi$$
$$m_j = 5/2 \quad \text{dans le spectre} \quad \sigma^+\sigma^+ \ .$$

Avec une polarisation donnée du rayonnement photoionisant on peut donc atteindre deux séries d'états correspondant à une même valeur m_j mais à deux valeurs de m_ℓ différentes : $m_\ell = m_j \pm 1/2$. Ainsi par exemple on observe dans le spectre $\sigma^+\sigma^-$ les séries $(m_s = +1/2 \ , \ m_\ell = 0)$ et $(m_s = -1/2 \ , \ m_\ell = 1)$. Le modèle hydrogénoïde permet alors d'identifier toutes les résonances apparaissant dans les trois spectres ; dans chacun des spectres les résonances les plus larges correspondent à la série $(m_s = +1/2 \ , \ m_\ell = m_j - 1/2)$ et les résonances étroites à la série $(m_s = -1/2 \ , \ m_\ell = m_j + 1/2)$. Ces identifications sont indiquées sur les figures 13a et 13b.

Une même résonance $(n \ , \ n_1 \ , \ m_\ell)$ apparaît dans deux spectres avec des profils très différents : ainsi on observe une résonance large dans le spectre $m_j = m_\ell + 1/2$ et une résonance étroite dans le spectre $m_j = m_\ell - 1/2$. La grandeur physique observée n'est pas la densité d'états mais la densité de force d'oscillateur associée à l'excitation de ces états. Les variations avec l'énergie de ces deux grandeurs ne sont pas identiques ; leur différence est étroitement liée aux phénomènes d'interférence entre les voies de photoionisation.

Pour étudier les caractéristiques de ces profils on choisit un modèle décrit dans la Figure 14. L'hamiltonien H_0 est l'hamiltonien Stark de l'atome d'hydrogène. Son spectre comprend à la fois des états discrets (n , n_1 , m_ℓ , m_s) et des états du continuum (E , n_1 , m_ℓ , m_s). L'interaction V qui couple ces états est constituée de deux termes :

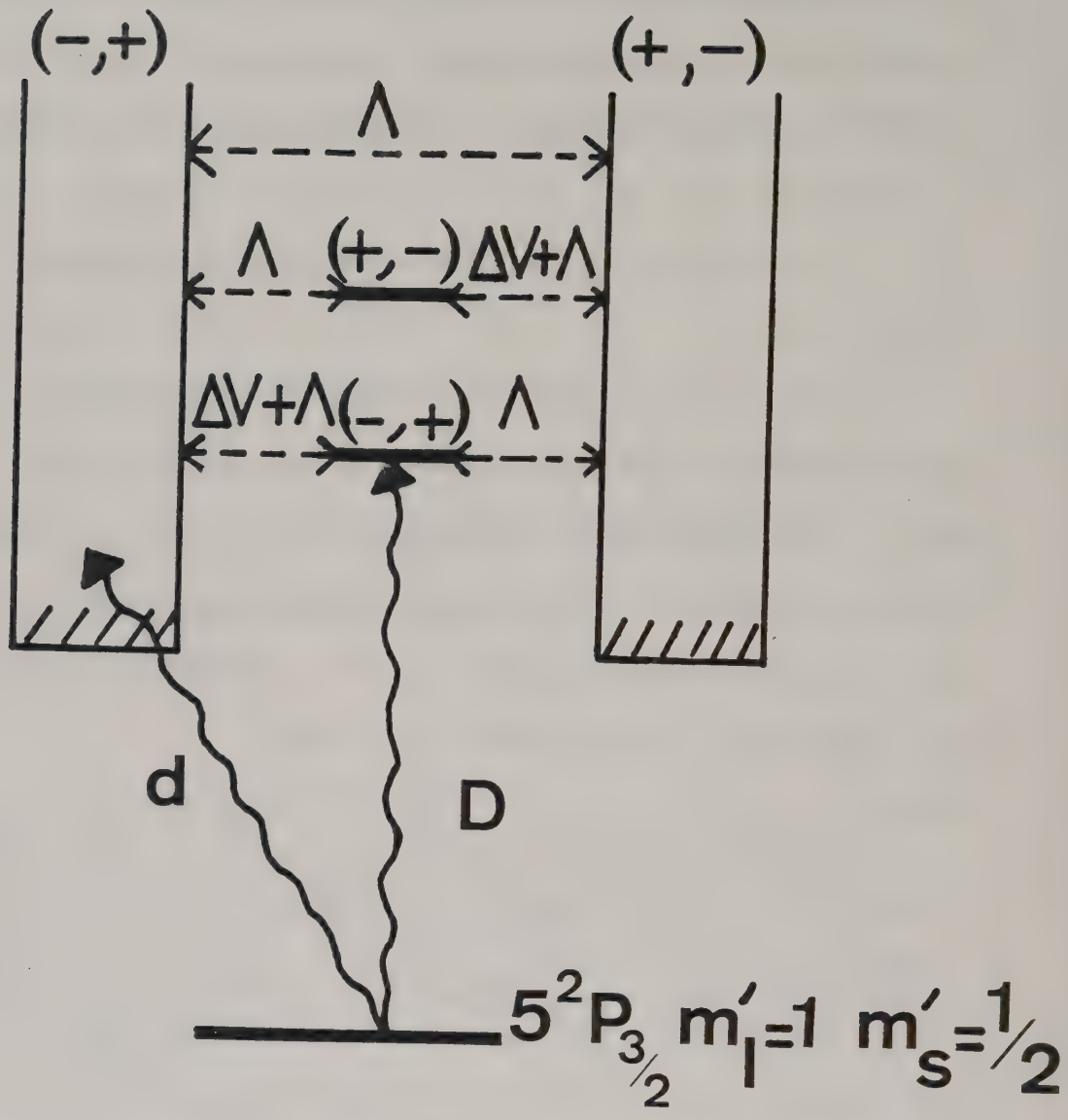
. une interaction associée au caractère non-coulombien du potentiel central dans l'atome de rubidium, notée ΔV ;

. l'interaction spin-orbite, notée Λ .

ΔV ne couple que les états de mêmes nombres quantiques m_ℓ et m_s . Λ couple les états de même m_j (m_ℓ et m_s différant de plus d'une unité).

Les états discrets sont notés par φ^+ et φ^- ($m_s = +1/2$ et $-1/2$ respectivement) et correspondent à la même valeur de m_j et donc aux valeurs $m_\ell = m_j - 1/2$ et $m_\ell = m_j + 1/2$. Les états du continuum sont notés Ψ_E^+ et Ψ_E^- . Les transitions dipolaires électriques sont issues d'un niveau $m'_\ell = 1$ et $m'_s = 1/2$. Elles n'excitent donc que les états $|\varphi^+\rangle$ et $|\Psi_E^+)$ (l'opérateur dipolaire électrique n'agit pas sur le spin).

On suppose négligeable l'interaction Λ entre les deux continuums. La largeur associée à la résonance φ^+ considérée comme étant seule couplée au continuum Ψ_E^+ est déterminée par l'intensité du couplage $\Delta V + \Lambda$; le paramètre q associé dépend des valeurs respectives de $\Delta V + \Lambda$ et de la valeur des éléments de matrice de l'opérateur dipolaire électrique (vers φ^+ ou Ψ_E^+).



$(-,+)$ $m_l=m_j-1/2$ $m_s=1/2$

$(+,-)$ $m_l=m_j+1/2$ $m_s=-1/2$

Figure II-14

Schéma des différents états et interactions intervenant dans l'étude de la photoionisation en présence d'un champ électrique de l'état $5\ ^2P_{3/2}$ $F=M_F=4$ du rubidium (^{85}Rb)

ΔV : partie non coulombienne du potentiel central.

Λ : interaction spin-orbite.

La largeur associée à φ^- est déterminée uniquement par l'interaction Λ et le paramètre q nul puisque φ^- ne peut pas être peuplé directement à partir de l'état fondamental.

Si les états φ^+ et φ^- ne sont pas couplés entre eux et si leurs largeurs sont faibles devant leur écartement en énergie, alors les profils observés seront des profils de Fano indépendants. Sinon seule une étude faisant intervenir tous les états discrets rend compte du spectre expérimental.

Pour reproduire approximativement la forme des spectres enregistrés, on a étudié un modèle plus simple ; ce modèle comporte trois niveaux couplés à un continuum unique. En effet il apparaît dans chacun des spectres deux séries de résonances alternées de propriétés très différentes. Dans chaque série les caractéristiques attribuées à chaque niveau (intensité, valeur de l'élément de matrice de l'opérateur de transition) varient peu d'une résonance à l'autre. Ces trois niveaux ont pour énergies E_1 , E_2 et E_3 . E_1 et E_3 appartiennent à la série $m_s = 1/2$; E_2 à la série $m_s = -1/2$. Par conséquent on choisit $\Gamma_1 = \Gamma_3$, $q_1 = q_3$ et $q_2 = 0$.

Dans le spectre $\sigma^+\sigma^-$ les états atteints directement sont les états de la série $m_\ell = 0$ $m_s = 1/2$, l'autre série correspond à $m_\ell = 1$ $m_s = -1/2$. Les états S du Rb ayant un caractère non coulombien très prononcé, l'interaction ΔV est plus intense que l'interaction spin-orbite. On choisit $\Gamma_1 > \Gamma_2$. Les raies observées dans le spectre n'ont pas un caractère symétrique, on leur attribue un paramètre q faible.

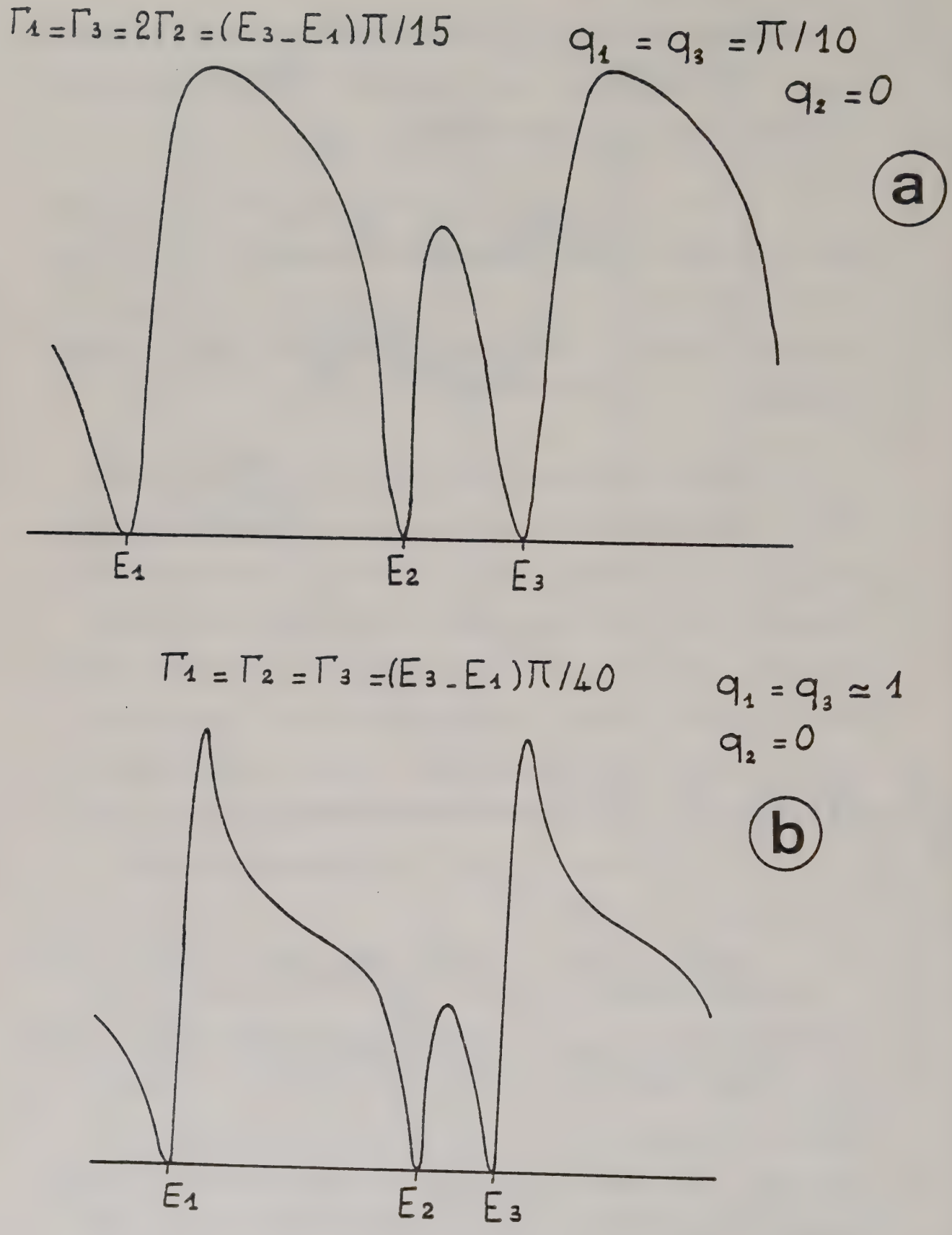


FIGURE II-15

Profils de structures calculés compte tenu de l'interaction spin-orbite.

Les valeurs choisies pour les paramètres sont les suivantes

$$q_1 = q_3 = 0{,}318 \qquad q_2 = 0$$
$$\Gamma_1 = \Gamma_3 = 0{,}628 \qquad \Gamma_2 = 0{,}308 \qquad \text{unités arbitraires}$$
$$E_1 = -2 \qquad E_2 = 0 \qquad E_3 = 1 \quad .$$

Le profil correspondant est donné dans la Figure 15 ; il présente deux résonances larges légèrement dissymétriques et séparées par une résonance trois fois plus étroite, symétrique, de même intensité. Ceci reproduit l'aspect du spectre $\sigma^+\sigma^-$ au voisinage de la résonance identifiée par $n = 17$, $n_1 = 15$, $m_\ell = 1$, $m_s = -1/2$ (Fig. 13a). Dans le spectre $\sigma^+\sigma^+$ les états de la série $m_\ell = 2$, $m_s = 1/2$ sont les seuls qui puissent être atteints directement. Le caractère non coulombien des états ℓ décroît quand ℓ augmente. ΔV et Λ peuvent être du même ordre de grandeur. On choisit $\Gamma_1 = \Gamma_2$ et q voisin de l'unité. La Figure 15b a été dessinée pour $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_3 = 0{,}157$

$$q_1 = q_3 = 0{,}955 \qquad q_2 = 0 \qquad \text{unités arbitraires}$$
$$E_1 = -1{,}5 \qquad E_2 = 0 \qquad E_3 = 0{,}5 \quad .$$

Le spectre présente deux profils de Fano dissymétriques séparés par une résonance fine symétrique moins intense. On reproduit ainsi l'aspect du spectre $\sigma^+\sigma^+$ dans le voisinage de la résonance caractérisée par $n = 16$, $n_1 = 12$, $m_\ell = 3$ (Fig. 13b).

Dans ces deux exemples (Figs. 13a et 13b), l'état discret E_2 qui ne peut pas être excité directement à partir du niveau fondamental $|g\rangle$ est associé à l'existence d'une "résonance" supplémentaire dans le spectre de photoionisation. Cette résonance a un profil symétrique mais sa position ne coïncide pas avec celle de l'état discret. En fait, la

résonance se présente comme un "trou", c'est-à-dire une fenêtre de transmission, découpée dans le profil large associé aux résonances E_1 et E_3 . La largeur Γ_2 n'est pas égale à la largeur du pic symétrique mais correspond à la largeur du trou centré à l'énergie E_2 .

En conclusion, cette étude permet d'interpréter qualitativement les profils observés dans les spectres de photoionisation à deux étages de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique intense. Elle montre clairement que l'interaction spin-orbite joue un rôle très important dans les spectres de photoionisation d'un atome lourd en présence d'un champ électrique. Ceci est valable même au voisinage immédiat de la limite d'ionisation en champ nul, puisque le couplage spin-orbite modifie totalement l'aspect du spectre en faisant apparaître de nouvelles structures. De plus,cette analyse nous a permis de montrer qu'un état discret donné peut apparaître sous des aspects très différents dans les divers spectres de photoionisation. En effet, dans l'étude de ces spectres, la grandeur observée n'est pas simplement la densité d'états excités mais est étroitement liée à la densité de force d'oscillateur. Cette dernière quantité est une grandeur non diagonale faisant intervenir dans le même élément de matrice les fonctions d'ondes de l'état initial et de l'état final ; ceci peut donner lieu à des phénomènes d'interférence plus ou moins importants entre les différentes voies de photoionisation.

Dans ce chapitre nous avons analysé en détail les propriétés des systèmes associés à un hamiltonien indépendant du temps dont la

description ne fait intervenir en première approximation, qu'un seul continuum couplé à un nombre quelconque d'états discrets. Quelle que soit la nature du problème physique étudié, les propriétés de tous ces systèmes présentent de très grandes similitudes et peuvent être analysées de façon unifiée. Nous avons ainsi pu aborder des problèmes aussi divers que ceux concernant par exemple :

- les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement lumineux peu intense,
- les spectres d'énergie des photoélectrons obtenus par ionisation résonnante à deux photons,
- le spectre de fluorescence associé à l'étude de l'effet Autler-Townes optique,
- les caractéristiques du phénomène d'autoionisation induite par un rayonnement laser intense,
- les spectres de photoionisation d'atomes alcalins en présence d'un champ électrique intense.

Dans ces exemples nous avons analysé la dépendance en énergie des spectres observés, mais aussi l'évolution au cours du temps de l'état d'ionisation du système.

Nous avons montré que dans de tels systèmes l'analyse de toute grandeur physique observable met en jeu deux phénomènes d'interférence de nature différente.

Le premier concerne les interférences entre ce que nous avons appelé "voies d'autoionisation". Il est responsable des résonances de

profil symétrique dans la densité d'états décrivant le continuum perturbé. Quand cet effet est très important, il change totalement les propriétés du système et conduit à l'apparition d'un état discret : il s'agit du phénomène de stabilisation qui se traduit par l'existence de résonances très intenses et très étroites aussi bien dans les spectres de photoionisation que dans les "spectres de photoélectrons". Une partie de la population du système peut alors être emprisonnée dans une superposition cohérente d'états discrets et par conséquent le système ne peut plus s'ioniser totalement.

Le second phénomène d'interférence apparaît entre ce que nous avons appelé les "voies de photoionisation" et dépend de l'observable étudiée. Ces interférences supplémentaires modifient les structures existant dans la densité d'états et sont responsables de l'apparition d'asymétries dans les profils.

La compétition entre ces deux types d'interférences,qui peut dépendre d'un paramètre extérieur au système atomique ou moléculaire étudié, comme, par exemple, l'intensité d'un rayonnement électromagnétique, fait apparaître dans les spectres des propriétés remarquables. Ainsi dans l'étude de l'autoionisation induite par laser, on observe une modification très importante du spectre de photoélectron lorsque l'intensité du rayonnement passe par une valeur critique I_c . Cette valeur I_c correspond à la "convergence" des deux phénomènes d'interférences : le phénomène d'interférence entre "voies d'autoionisation" associé à l'effet Autler-Townes et le phénomène d'interférence entre "voies de photoionisation" responsable de l'existence d'un minimum de Fano dans les profils d'absorption.

Cette "convergence" est associée à la stabilisation du système.

On peut se demander comment sont modifiées ces différentes propriétés lorsque le système étudié met en jeu plusieurs continuums. Cette analyse est présentée dans le troisième chapitre de ce mémoire.

Chapitre III

INTERACTION DE N ETATS DISCRETS AVEC M CONTINUUMS

Dans le chapitre précédent, nous avons analysé en détail les profils observés dans les spectres d'absorption pour un système comportant plusieurs états discrets couplés avec un seul continuum. La structure générale des profils est donnée par la densité d'états liée aux phénomènes d'interférence entre les différentes voies d'ionisation : l'ionisation directe et l'ionisation par l'intermédiaire de tous les états discrets. Lorsque les états de la base intermédiaire de Fano sont très fortement couplés au continuum, c'est-à-dire lorsque les élargissements de ces états sont plus grands que les écarts d'énergie entre états discrets, cette densité d'états dans le spectre continu est profondément modifiée et des résonances de largeur très étroite peuvent apparaître.

On peut étendre l'étude précédente au cas de systèmes comportant plusieurs continuums et plusieurs états discrets. Si l'interaction

résiduelle ne couple pas entre eux les états du spectre continu, et si on peut considérer chaque état discret de façon isolée, la largeur des niveaux augmente notablement lorsqu'on introduit un nombre plus élevé de continuums ; en effet la largeur d'un niveau est égale à la somme des "largeurs" associées au couplage de ce niveau avec chacun des continuums [8]. Il devient alors plus difficile de considérer chaque niveau individuellement.

En plus de cet effet d'élargissement des niveaux, les interactions entre les états discrets sont modifiées du fait de l'existence du couplage indirect par l'intermédiaire des états du continuum ; ces termes de couplage supplémentaires ont pour effet de modifier les profils d'absorption. Enfin lorsque, de plus, les états du spectre continu sont couplés entre eux, nous montrons que des phénomènes nouveaux apparaissent dans les spectres d'absorption.

La plupart des systèmes atomiques ou moléculaires que l'on étudie mettent en jeu plusieurs continuums. Ainsi les processus collisionnels ou de photoionisation font intervenir dans l'état final un système comprenant un atome ou un ion dans un état d'énergie E_i déterminé et une particule (un électron par exemple) avec une énergie cinétique $E_c = E - E_i$. Il existe en général plusieurs "voies" de dissociation correspondant à des continuums distincts qui diffèrent, par exemple, par l'état quantique de l'ion formé (niveau d'énergie, moment angulaire total J_i , ..) et par celui de l'électron dissocié (moment angulaire orbital ℓ_i , total j_i , ...) [45]. Lorsqu'un système peut s'ioniser dans des "voies" différentes, on peut étudier non seulement le taux d'ionisation

total du système, mais aussi les taux d'ionisation relatifs à l'un ou l'autre des continuums, ainsi que les différents rapports de branchement. Dans l'étude du processus de photoionisation, il n'est pas possible d'atteindre ces différentes grandeurs en mesurant uniquement le taux de photoabsorption , mais il est nécessaire de faire une analyse spectroscopique des photoélectrons émis [57]. On peut, par exemple, mesurer leur spectre d'énergie, les distributions angulaires ou les taux de polarisation de spin. Les spectres d'énergie des photoélectrons permettent de déterminer les sections efficaces partielles associées à des états d'énergie différents de l'ion formé ; les distributions angulaires fournissent des informations concernant l'importance des effets d'interférence entre les différentes voies possibles de photoionisation. Ces interactions peuvent être de nature électrostatique - elles sont alors associées à l'anisotropie des interactions entre l'ion et l'électron [58] - ou correspondre au couplage spin-orbite ; ce dernier a également pour effet de modifier l'état de polarisation de spin des photoélectrons [59]. Dans l'analyse du spectre de photoionisation Stark du rubidium (§.II.3.2.3) nous n'avons considéré que le seul continuum $m_s=1/2$ excité directement ; cependant les états quasi-discrets m_j sont également couplés au continuum $m_s=-1/2$, $m_\ell=m_j-1/2$. On pourrait mettre en évidence l'importance du rôle joué par ce second continuum en mesurant le taux de polarisation de spin des électrons émis. Dans ce chapitre nous discutons de la validité d'un traitement négligeant les effets associés à la présence de ce second continuum.

La possibilité d'exciter le système dans des "voies" différentes

apparaît de façon très spectaculaire quand on étudie les interactions de plusieurs états discrets avec des continuums de nature différente. Par exemple, dans l'analyse de la photoionisation en présence d'un rayonnement électromagnétique intense, il y a compétition entre la fluorescence (émission spontanée) et l'ionisation [31]. Cette compétition peut devenir importante quand la largeur associée à l'état autoionisant est du même ordre de grandeur que la largeur naturelle. On a vu au Chapitre II que dans l'excitation d'un état discret autoionisé par une radiation résonnante de forte intensité on pouvait diminuer (voire annuler) la largeur associée à l'autoionisation [33, 34, 36]. Si on tient compte de l'émission spontanée, on observe de profondes modifications dans les spectres de photoélectron. Dans ces problèmes, un modèle complet doit tenir compte des couplages directs entre les divers continuums. Par exemple, dans l'analyse des processus mettant en jeu l'autoionisation et la fluorescence, il est nécessaire de tenir compte simultanément de la recombinaison radiative directe (ou du phénomène inverse de photoionisation) et de la recombinaison diélectronique (c'est-à-dire de la recombinaison par l'intermédiaire de l'état autoionisé).

Lorsque les interactions résiduelles sont des interactions à longue portée, il n'est pas possible de négliger les couplages entre états du spectre continu associés à ces interactions. Ainsi, dans l'étude de la photoionisation du sodium en présence d'un champ électrique, on a pu montrer expérimentalement que la présence du champ magnétique terrestre modifie profondément les spectres [5]. L'origine de ce phénomène a été attribuée à l'interaction diamagnétique, interaction à longue portée

qui couple les états des continuums associés à différentes valeurs du moment orbital m_ℓ .

Ce chapitre se compose de deux parties. Dans la première nous considérons seulement l'effet de couplages entre états discrets et continuums en supposant que ceux-ci ne sont pas couplés (ou qu'ils ont déjà été prédiagonalisés). On donne alors l'expression exacte de la matrice de réaction K définie au Chapitre I ; cette matrice correspond à une interaction effective qui couple entre eux les états du continuum. Ceci permet de déterminer exactement les états propres de l'hamiltonien total dans un formalisme très général ne tenant pas compte de la nature des continuums. On discute ensuite les modifications des profils d'absorption associées au couplage des états discrets avec plus d'un continuum et on analyse en particulier l'exemple des spectres Stark de photoionisation du rubidium . La modification du phénomène de stabilisation d'un niveau est ensuite discutée. Dans la deuxième partie on étudie quels effets nouveaux sont introduits par le couplage direct entre les continuums : modification de la largeur et du paramètre de Fano associé à un seul état en présence de deux continuums couplés ; l'exemple de la photoionisation du sodium en champ électrique intense est alors discuté. On donne enfin l'expression de l'hamiltonien effectif et de la matrice de réaction dans le cas très général où N états discrets sont couplés à M continuums couplés entre eux. On se limite cependant au cas où les couplages sont indépendants de l'énergie.

1. Interaction entre N états discrets et M continuums prédiagonalisés.

1.1 Résolution générale.

1.1.1 Modèle.

On considère un système caractérisé à l'ordre zéro par un hamiltonien H_0 dont le spectre est constitué de N états discrets d'énergie E_i et notés $|\varphi_i\rangle$ et de M états de continuums notés $|\varphi_E^\alpha\rangle$ où α permet de distinguer les différents continuums. Ces états sont normalisés et orthonormés suivant les relations

$$\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$$

et $$\langle\varphi_E^\alpha|\varphi_{E'}^\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}\,\delta(E-E')$$

$$\langle\varphi_i|\varphi_E^\alpha\rangle = 0 \quad .$$

Tous ces états sont couplés par l'interaction résiduelle V . On suppose néanmoins que les états du continuum ont été prédiagonalisés : c'est-à-dire que V ne couple pas les états du continuum entre eux : $\langle\varphi_E^\alpha|V|\varphi_{E'}^\beta\rangle \equiv 0$ (cf. Chapitre I). On note l'interaction entre états discrets $\langle\varphi_i|V|\varphi_j\rangle = V_{ij}$ et l'interaction entre états discrets et états du continuum $\langle\varphi_i|V|\varphi_E^\alpha\rangle = V_E^{i\alpha}$.

Comme dans le chapitre précédent (§.1.1) on suppose que les continuums sont "plats" et "sans effet de bord". De plus l'interaction de chaque état discret avec tous les continuums est considérée comme faible. On peut alors considérer que $V_E^{i\alpha}$ est pratiquement constant sur un intervalle d'énergie de l'ordre de $\Gamma_i = 2\pi \sum_i (V_E^{i\alpha})^2$.

1.1.2 Méthode de Fano.

1.1.2.a Matrice de réaction.

On recherche les états propres de l'hamiltonien total $H = H_0 + V$. Chaque état propre appartient au spectre continu et est dégénéré M fois. Chaque état propre de H est noté $|\Psi_E^\lambda)$ où λ est un indice qui permet de distinguer les divers états dégénérés de même énergie E. Cet état vérifie l'équation de Schrödinger

$$H\,|\Psi_E^\lambda) = E\,|\Psi_E^\lambda) \quad . \tag{1}$$

Comme nous l'avons déjà fait aux Chapitres I et II, chaque état propre solution de (1) est décomposé sur la base des états propres de H_0 :

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_{i=1}^{N} a_i^\lambda(E)\,|\varphi_i\rangle + \sum_{\alpha=1}^{M} \int b_{E'}^{\alpha\lambda}(E)\,|\varphi_{E'}^\alpha\rangle\,dE' \quad . \tag{2}$$

En introduisant l'égalité (2) dans l'équation (1) et en projetant sur chacun des états de H_0 on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} &i = 1 \text{ à } N \quad E\,a_i^\lambda(E) = E_i\,a_i^\lambda(E) + \sum_{j=1}^{N} V_{ij}\,a_j^\lambda(E) + \sum_{\alpha=1}^{M} \int b_{E'}^{\alpha\lambda}(E)\,V_{E'}^{i\alpha}\,dE' \\ &\alpha = 1 \text{ à } M \quad E\,b_{E'}^{\alpha\lambda}(E) = E'\,b_{E'}^{\alpha\lambda}(E) + \sum_{i=1}^{N} a_i^\lambda(E)\,V_{E'}^{i\alpha} \quad . \end{aligned} \tag{3}$$

La deuxième série d'équations (3) a pour solutions :

$$b_{E'}^{\alpha\lambda}(E) = PP\,\frac{\sum_i a_i^\lambda(E)\,V_{E'}^{i\alpha}}{E - E'} + c_E^{\alpha\lambda}\,\delta(E - E') \tag{4}$$

où $c_E^{\alpha\lambda}$ est une constante d'intégration. En reportant les égalités (4) dans la première série d'équations (3) on obtient le système d'équations couplées :

$$E\, a_i^{\lambda}(E) = E_i\, a_i^{\lambda}(E) + \sum_j V_{ij}\, a_j^{\lambda}(E) + \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda}\, V_E^{i\alpha} + \sum_{\alpha j} PP \int \frac{V_{E'}^{j\alpha}\, V_{E'}^{\alpha i}}{E - E'}\, a_j^{\lambda}(E)\, dE' \ ,$$

ou encore en posant

$$F_{ij}(E) = \sum_{\alpha} PP \int \frac{V_{E'}^{j\alpha} \cdot V_{E'}^{\alpha i}}{E - E'}\, dE' \quad .$$

$$E\, a_i^{\lambda}(E) = E_i\, a_i^{\lambda}(E) + \sum_j [V_{ij} + F_{ij}(E)]\, a_j^{\lambda}(E) + \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda}\, V_E^{i\alpha} \quad . \qquad (5a)$$

L'élément de matrice $F_{ij}(E)$ généralise l'expression trouvée au Chapitre II au cas où plusieurs continuums sont couplés aux états discrets. $F_{ij}(E)$ représente l'interaction indirecte entre les états discrets par l'intermédiaire des différents états des continuums non résonnants. Avec les mêmes hypothèses qu'au Chapitre II et pour les mêmes raisons, $F_{ij}(E)$ est une fonction lentement variable de l'énergie. Par la suite on considérera ce terme constant en énergie.

Pour généraliser la méthode de résolution du Chapitre II on diagonalise l'hamiltonien correspondant au couplage total des différents états discrets. Cet hamiltonien a pour éléments de matrice

$$E_i\, \delta_{ij} + F_{ij}(E) + V_{ij} \quad .$$

Cette diagonalisation permet de passer de la base initiale des états discrets $|\varphi_i\rangle$ à une base "pré-diagonalisée" $|\bar{\varphi}_i\rangle$, d'énergie $\bar{E}_i$, sans modifier les états des continuums. Chacun des états $|\bar{\varphi}_i\rangle$ de la nouvelle base construite est alors couplé à chacun des continuums par l'interaction $\langle\bar{\varphi}_i|V|\varphi_{\alpha\varepsilon}\rangle = \bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}$. Pour chaque valeur de l'énergie ε l'élément de matrice de l'interaction $\bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}$ est déduit de $V_{\varepsilon}^{i\alpha}$ par le changement de base ; l'opérateur de changement de base θ ne dépend

de l'énergie E que par l'intermédiaire de $F_{ij}(E)$ et peut donc être considéré comme invariant en énergie. Nous appelons cette nouvelle base $|\bar{\varphi}_i\rangle$, "base intermédiaire de Fano".

Dans cette base, le système d'équations couplées (5a) devient un système d'équations non couplées

$$(E - \bar{E}_i)\ \bar{a}_i^{\lambda}(E) = \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda}\ \bar{V}_E^{i\alpha} \qquad (5b)$$

où $\bar{a}_i^{\lambda}(E)$ est le coefficient du développement de l'état $|\Psi_E^{\lambda})$ sur l'état discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$. Ces coefficients $\bar{a}_i^{\lambda}(E)$ sont déduits des coefficients $a_i^{\lambda}(E)$ par le même opérateur de changement de base θ . Par conséquent, quel que soit le continuum β , on a la propriété importante d'invariance par changement de base :

$$\sum_i \bar{a}_i^{\lambda}(E)\ \bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta} = \sum_i a_i^{\lambda}(E)\ V_{\varepsilon}^{i\beta} \quad . \qquad (6)$$

De chaque égalité (5) on déduit l'expression de $\bar{a}_i^{\lambda}(E)$ en fonction des constantes d'intégration $c_E^{\alpha\lambda}$

$$\bar{a}_i^{\lambda}(E) = \frac{1}{E - \bar{E}_i} \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda}\ \bar{V}_E^{i\alpha} \quad . \qquad (7)$$

Cette égalité n'est valable que pour $E \neq \bar{E}_i$. Quand $E = \bar{E}_i$ les constantes d'intégration vérifient la relation

$$\left[\sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda}\ \bar{V}_E^{i\alpha}\right]_{E=\bar{E}_i} = 0 \quad .$$

On calcule alors pour $E \neq \bar{E}_i$ l'invariant $\sum_i \bar{a}_i^{\lambda}(E).\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}$ à l'aide de l'égalité (7) :

$$\sum_i \bar{a}_i^{\lambda}(E).\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta} = \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda} \left(\sum_i \frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}.\bar{V}_E^{i\alpha}}{E - \bar{E}_i} \right) \quad . \qquad (8)$$

L'invariant $\sum_i \bar{a}_i^{\lambda}(E).\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}$ est donc exprimé comme combinaison linéaire des constantes d'intégration $c_E^{\alpha\lambda}$. En reportant cette égalité (8) dans l'égalité (4) on obtient

$$b_{E'}^{\alpha\lambda}(E) = \sum_{\beta} c_E^{\beta\lambda} \left(\sum_i \frac{\bar{V}_{E'}^{i\alpha} \cdot \bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i} \right) \frac{PP}{E - E'} + c_E^{\alpha\lambda}\, \delta(E - E') \quad .$$

Ce coefficient $b_{E'}^{\alpha\lambda}(E)$ est égal au coefficient de l'état non perturbé $|\varphi_{E'}^{\alpha}\rangle$ dans le développement de la fonction d'onde exacte $|\Psi_E^{\lambda}\rangle$. L'expression de ce coefficient est analogue à celle obtenue dans l'étude de la prédiagonalisation des continuums (Chapitre I, §.2.2.1). En particulier le coefficient associé à un état non résonnant ($E' \neq E$) s'exprime en fonction des constantes d'intégration $c_E^{\alpha\lambda}$ et les coefficients de ce développement s'identifient aux éléments de la matrice de réaction K ; ceci permet d'écrire

$$b_{E'}^{\alpha\lambda}(E) = \sum_{\beta} c_E^{\beta\lambda} \langle \varphi_{E'}^{\alpha} | K | \varphi_E^{\beta} \rangle \frac{PP}{E - E'} + c_E^{\alpha\lambda}\, \delta(E - E') \qquad (9a)$$

avec

$$\langle \varphi_{E'}^{\alpha} | K | \varphi_E^{\beta} \rangle = \sum_i \frac{\bar{V}_{E'}^{i\alpha} \cdot \bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i} \quad . \qquad (9b)$$

La matrice de réaction représente un opérateur effectif qui couple entre eux les états du continuum. Cette interaction correspond à un couplage indirect par l'intermédiaire de tous les états discrets. Rappelons que dans le cas présent, il n'y a pas de couplage direct entre les continuums. Les éléments de la matrice K sont complètement déterminés, sans faire d'approximations, alors que dans le cas général (cf. Chapitre I) ils sont solutions d'une équation intégrale inhomogène et sont alors obtenus, de façon approchée, par itérations successives.

L'expression de ces éléments de matrice est particulièrement simple parce qu'il n'y a pas de couplage entre les continuums : chaque élément de matrice peut se factoriser sous la forme $f_\alpha(E').g(E)$. D'autre part , pour écrire l'expression (9) il est nécessaire d'introduire les états de la base intermédiaire de Fano ($|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $\bar{E}_i$). Dans un calcul par perturbation, les éléments de la matrice K pourraient être obtenus par un calcul au second ordre, valable pour des énergies E différentes des énergies $\bar{E}_i$ des états discrets. Les éléments de la matrice K ne sont pas symétriques pour $E \neq E'$ et présentent des singularités en $E = \bar{E}_i$; cependant ces singularités disparaissent dans la détermination des fonctions d'onde exactes comme nous le verrons ultérieurement.

1.1.2.b Construction des états propres orthogonaux $|\Psi_E^\lambda)$.

Toute fonction d'onde $|\Psi_E^\lambda)$, pour laquelle les coefficients $\bar{a}_i^\lambda(E)$ et $b_{E'}^{\alpha\lambda}(E)$ vérifient les relations (7) et (9), est solution de l'équation de Schrödinger quelles que soient les constantes d'intégration $c_E^{\alpha\lambda}$. Ces coefficients ne sont pas indépendants les uns des autres, si on impose aux états propres $|\Psi_E^\lambda)$ de H d'être orthogonaux et normés par unité d'énergie, c'est-à-dire de vérifier la relation :

$$(\Psi_E^\lambda | \Psi_{E'}^\mu) = \delta_{\lambda\mu}\, \delta(E - E') \quad .$$

Cette condition est réalisée si chacun des états $|\Psi_E^\lambda)$, écrit sous la forme de la combinaison linéaire d'une onde entrante et d'une onde sortante, est tel que le flux de l'onde sortante à travers une surface infiniment grande a la valeur $\frac{\hbar}{2\pi}$ indépendante de l'énergie (cf.

Introduction du Chapitre II). Ce flux dépend essentiellement des propriétés asymptotiques de l'onde sortante et son calcul ne fait pas intervenir explicitement les états discrets. En effet, pour r grand, ceux-ci ont une forme asymptotique du type $e^{-\varkappa_i r}$ qui tend très rapidement vers 0 quand $r \to \infty$. Les seules contributions à $|\Psi_E^\lambda)$ quand $r \to \infty$ viennent des formes asymptotiques des états $|\varphi_E^\alpha\rangle$. C'est pourquoi la condition d'orthogonalité, qui peut s'écrire sous la forme (cf. Appendice A)

$$(\Psi_E^\lambda|\Psi_{E'}^\mu) = \delta(E-E')\left(\sum_\alpha c_E^{\alpha\lambda *} c_{E'}^{\alpha\mu} + \pi^2 \sum_{\alpha\beta\gamma} c_E^{\beta\lambda *} c_{E'}^{\gamma\mu} \langle\alpha E|K|\beta E\rangle \langle\alpha E|K|\gamma E\rangle\right) , \qquad (10)$$

est identique à celle obtenue au Chapitre I quand seuls des continuums étaient en interaction. On doit cependant noter que dans le cas de l'équation (10) la présence des états discrets est contenue implicitement dans les éléments de la matrice de réaction $K(E)$, restriction de la matrice K aux seuls éléments diagonaux en énergie $E' = E$.

Néanmoins on peut suivre les mêmes développements qu'au Chapitre I pour déterminer les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ en fonction des éléments de matrice de $K(E)$.

La première méthode conduit à choisir des formes asymptotiques particulières pour les états propres $|\Psi_E^\lambda)$. Dans un problème de diffusion on peut imposer à l'état propre $|\Psi_E^\lambda)$ de l'hamiltonien total H, de représenter une superposition d'ondes sortantes dans les différents continuums et d'une onde entrante dans un seul continuum $\alpha = \lambda$.

Ou encore dans un problème de photoionisation on peut imposer la condition inverse : l'état propre $|\Psi_E^\lambda)$ est alors la superposition d'ondes entrantes et d'une onde sortante dans le continuum $\alpha = \lambda$.

Rappelons que l'on peut définir pour chaque continuum α un déphasage $\delta_\alpha^\lambda(E)$ donné par

$$c_E^{\alpha\lambda} \operatorname{tg} \delta_\alpha^\lambda(E) = -\pi \sum_\beta c_E^{\beta\lambda} \langle \alpha E | K | \beta E \rangle \quad . \tag{11}$$

La condition d'"onde sortante ou entrante" dans la voie α est équivalente à l'équation $\operatorname{tg} \delta_\alpha^{\lambda \neq \alpha} = \pm i$. Les différents états propres sont orthogonaux et les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ sont solutions du système qui, pour que la "condition sortante" soit vérifiée, s'écrit :

$$\sum_\beta (\delta_{\alpha\beta} - i\,\pi \langle \alpha E | K | \beta E \rangle)\, c_E^{\beta\lambda} = \delta_{\lambda\alpha} \quad .$$

On peut aussi calculer les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ à partir des états propres de l'opérateur de réaction $K(E)$; soit

$$|\varphi_E^\lambda\rangle = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} |\varphi_E^\alpha\rangle$$

le vecteur propre normalisé associé à la valeur propre $K_\lambda(E)$.
On impose alors aux constantes $c_E^{\alpha\lambda}$ d'être égales à $c_E^{\alpha\lambda} = N_\lambda(E).d_E^{\alpha\lambda}$
avec $\boxed{N_\lambda^2(E)\,(1+\pi^2\,K_\lambda^2(E)) = 1}$.
Les états propres de H normalisés sont alors

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_i \bar{a}_i^\lambda(E)\, |\bar{\varphi}_i\rangle + N_\lambda(E)\left(\sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} |\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_{\alpha\beta} PP \int d\varepsilon \, \frac{\langle \alpha\varepsilon | K | \beta E \rangle}{E - \varepsilon} \times d_E^{\beta\lambda} |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle\right)$$

où $\bar{a}_i^\lambda(E)$ est donné par l'égalité (7), c'est-à-dire comptetenu de la

définition des coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$

$$\bar{a}_i^{\lambda}(E) = \frac{1}{E - \bar{E}_i} N_{\lambda}(E) \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} \bar{V}_E^{i\alpha} \quad .$$

Les états propres de H normalisés sont alors donnés par les développements suivants :

$$|\Psi_E^{\lambda}) = N_{\lambda}(E) \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} \left[|\varphi_E^{\alpha}\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\alpha}}{E - \bar{E}_i} |\Phi_i\rangle \right] \qquad (12a)$$

dans lesquels $|\Phi_i\rangle = |\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\beta} PP \int \frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}}{E - \varepsilon} |\varphi_{\varepsilon}^{\beta}\rangle$

représente l'état discret de la base de Fano $|\bar{\varphi}_i\rangle$ modifié par les états des continuums non résonnants à l'énergie E . En définissant le couplage de chaque état propre de Fano avec les états de continuum $|\varphi_E^{\lambda}\rangle$ correspondant aux états propres de K(E)

$$\bar{V}_E^{i\lambda} = \langle \bar{\varphi}_i | V | \varphi_E^{\lambda} \rangle = \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} . \bar{V}_E^{i\alpha}$$

on peut écrire l'égalité (12) sous la forme

$$|\Psi_E^{\lambda}) = N_{\lambda}(E) \left(|\varphi_E^{\lambda}\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\lambda}}{E - \bar{E}_i} |\Phi_i\rangle \right) \quad . \qquad (12b)$$

Mais contrairement aux couplages $\bar{V}_E^{i\alpha}$ qui sont supposés constants en énergie, les couplages $\bar{V}_E^{i\lambda}$ dépendent de E par l'intermédiaire des coefficients $d_E^{\alpha\lambda}$. Ces coefficients sont réguliers [on peut les obtenir en diagonalisant la matrice régulière $\prod_i (E - \bar{E}_i).K(E)$]. Les couplages $\bar{V}_E^{i\lambda}$ sont donc réguliers en énergie, mais leur variation ne peut pas être négligée (en particulier ils peuvent s'annuler en $E = \bar{E}_i$).

Les déphasages introduits dans chacune des voies α sont égaux et donnés par :

$$tg\ \delta_\alpha^\lambda(E) = tg\ \Delta^\lambda(E) = -\pi\ K_\lambda(E) \qquad (13)$$

comme au Chapitre I.

1.1.2.c Etude au voisinage d'une résonance $\bar{E}_i$.

Lorsque seuls des continuums sont en interaction, la matrice $K(E)$ est à peu près constante (sauf au voisinage d'une résonance de forme) et au premier ordre, ses éléments de matrice sont égaux à ceux du couplage direct entre les continuums. Les déphasages sont alors lentement variables avec l'énergie (avec la même restriction). Dans le cas présent où les continuums sont couplés par l'intermédiaire des états discrets, la matrice $K(E)$ varie très rapidement au voisinage de chaque valeur $\bar{E}_i$, énergie d'un état discret dans la base de Fano.

Au voisinage de l'énergie d'un état particulier ($|\bar{\varphi}_i\rangle$ par exemple) la matrice de réaction a pour contributions essentielles les termes de couplage par l'intermédiaire du seul état $|\bar{\varphi}_i\rangle$. La matrice $K(E)$ se réduit alors pratiquement à

$$\langle \varphi_E^\alpha | K | \varphi_E^\beta \rangle = \frac{\bar{V}_E^{i\alpha} \cdot \bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i} \quad . \qquad (14)$$

Quand les résonances sont suffisamment séparées, c'est-à-dire quand l'écart entre les niveaux de Fano $|\bar{E}_j - \bar{E}_i|$ est toujours grand devant les "largeurs" associées aux états i et j , la matrice $K(E)$ représente au voisinage de $E = \bar{E}_i$ la matrice de réaction associée à un seul état i couplé avec tous les continuums. Les valeurs propres de cette matrice sont alors en première approximation données par

$$K_1(E) = \sum_\alpha \frac{\bar{V}_{i\alpha}^{\,2}}{E - \bar{E}_i}$$

et M-1 valeurs propres, indépendantes de l'énergie, dont la valeur est très petite : $K_\lambda \approx 0$ pour $\lambda \neq 1$. Les coefficients $d_E^{\alpha\lambda}$ des développements des vecteurs propres correspondant aux valeurs propres nulles vérifient $\sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \bar{V}_E^{i\alpha} \approx 0$; en reportant ce résultat dans l'égalité (12) on obtient pour les M-1 états propres de l'hamiltonien total

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} |\varphi_E^\alpha\rangle = |\varphi_E^\lambda\rangle \qquad (15)$$

où $|\varphi_E^\lambda\rangle$ est état propre de $K(E)$. Pour $E \approx \bar{E}_i$ et tant qu'on peut considérer la résonance i isolée, seuls les états du continuum apparaissent dans l'expression de $|\Psi_E^\lambda)$.

Pour $\lambda = 1$, $K_1(E) \to \infty$ quand $E \to \bar{E}_i$ et $K_1(E)$ change de signe avec $E - \bar{E}_i$. Le déphasage $\Delta^1(E)$ varie rapidement au voisinage de $E = \bar{E}_i$ et passe par la valeur $\frac{\pi}{2}$, caractéristique d'une résonance :

$$\operatorname{tg} \Delta^1(E) = - \frac{\pi}{E - \bar{E}_i} \sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha 2} \quad . \qquad (16)$$

Cette résonance a donc pour largeur $2\pi \bar{V}_E^{i\alpha 2}$ qui est aussi égale à $2\pi V_E^{i\alpha 2} = \Gamma_i$. Dans ce cas les coefficients $d_E^{\alpha\lambda=1}$ sont égaux à $\frac{\bar{V}_E^{i\alpha}}{\bar{\Gamma}_i/2\pi}$ et par conséquent $\sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda=1} . \bar{V}_E^{i\alpha} \neq 0$; néanmoins quand $E = \bar{E}_i$, $\sum_\alpha c_E^{\alpha\lambda=1} . \bar{V}_E^{i\alpha}$ s'annule (rappelons que c'est la condition de validité de l'égalité (7) qui définit les coefficients $\bar{a}_i^\lambda(E)$) car le coefficient de normalisation $N_{\lambda=1}(E)$ s'annule en $E = \bar{E}_i$. A l'approximation faite

$$N_{\lambda=1}(E) = \left\{1 + \pi^2 K_1^2(E)\right\}^{-1/2} \approx \frac{E - \bar{E}_i}{\left\{(E - \bar{E}_i)^2 + \left(\frac{\bar{\Gamma}_i}{2}\right)^2\right\}^{1/2}} \quad .$$

L'état propre $|\Psi_E^{\lambda=1})$ de l'hamiltonien total s'écrit alors au voisinage

de $E \approx \bar{E}_i$ et au premier ordre en $E - \bar{E}_i$:

$$|\Psi_E^{\lambda=1}) \approx \frac{1}{\left\{(E-\bar{E}_i)^2 + \left(\frac{\bar{\Gamma}_i}{2}\right)^2\right\}^{1/2}} \left[\sqrt{\frac{\bar{\Gamma}_i}{2\pi}}\, |\bar{\varphi}_i\rangle + \frac{E-\bar{E}_i}{\sqrt{\frac{\bar{\Gamma}_i}{2\pi}}} \sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha}\, |\varphi_E^\alpha\rangle \right.$$

$$\left. + \sum_{j\neq i} \frac{\sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha}.\bar{V}_E^{j\alpha}}{\sqrt{\frac{\bar{\Gamma}_i}{2\pi}}} \cdot \frac{E-\bar{E}_i}{\bar{E}_i - \bar{E}_j}\, |\bar{\varphi}_j\rangle \right] \quad . \quad (17)$$

Au voisinage d'une résonance $\bar{E}_i$ qui peut être considérée comme isolée (si $|\bar{E}_j - \bar{E}_i| << \frac{\bar{\Gamma}_i + \bar{\Gamma}_j}{2}$), on peut construire un état propre $|\Psi_E^{\lambda=1})$ contenant tout l'effet qui provient de l'état discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$.

1.1.3 Méthode de la résolvante.

1.1.3.a Hamiltonien effectif.

On a défini au Chapitre I l'opérateur résolvante $G(z) = \frac{1}{z-H}$ où z est un nombre complexe quelconque. L'opérateur de projection sur la base des états discrets est noté P : $P = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$; sur cette base la réduction de l'opérateur résolvante s'écrit :

$$P\, G(z)\, P = \frac{1}{z - P\, H_0\, P - P\, R(z)\, P} \quad (18)$$

où $R(z) = V + V\, Q\, \frac{1}{z - Q\, H\, Q}\, Q\, V$, est un opérateur associé au couplage des états discrets par l'intermédiaire des états des continuums. On suppose encore que ceux-ci ne sont pas couplés entre eux. Dans ce cas l'opérateur $z - Q\, H\, Q$ est diagonal :

$$z - Q\, H\, Q = z - Q\, H_0\, Q \quad .$$

Les hypothèses faites sur le couplage V (cf. Chapitres I et II) permettent de négliger les variations de l'opérateur $R(z)$ avec z , de

remplacer l'expression de $R(z)$ par sa valeur pour $z = E+i\varepsilon$ quand $\varepsilon \to 0_+$. Alors $P\,G(z)\,P = \frac{1}{z - H_{eff}}$ où H_{eff} est l'hamiltonien effectif qui prend en compte l'évolution des états discrets couplés aux continuums. Cet hamiltonien a pour expression $P\,H_0\,P + \lim_{\varepsilon \to 0_+} P\,R(E+i\varepsilon)\,P$. Ses éléments de matrice sont

$$E_i\,\delta_{ij} + V_{ij} + F_{ij}(E) - i\,\pi \sum_\alpha V_E^{i\alpha}.V_E^{j\alpha} \qquad (19)$$

où F_{ij} est l'élément de matrice défini au paragraphe précédent :

$$F_{ij}(E) = \sum_\alpha PP \int \frac{V_\varepsilon^{i\alpha}.V_\varepsilon^{j\alpha}}{E - \varepsilon}\,d\varepsilon \quad .$$

Par la suite on néglige les variations en fonction de l'énergie des éléments de matrice $F_{ij}(E)$ et $\sum_\alpha V_E^{i\alpha}.V_E^{j\alpha}$.

Dans la base intermédiaire de Fano, les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif sont donnés par

$$\bar{E}_i\,\delta_{ij} - i\,\pi \sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha}.\bar{V}_E^{j\alpha} \quad .$$

La base de Fano permet de diagonaliser (comme au Chapitre II) la partie réelle de l'hamiltonien effectif. L'expression de celui-ci est semblable à celle obtenue dans le cas du couplage avec un seul continuum. On définit de façon générale l'élément de matrice Γ_{ij} sous la forme

$$\Gamma_{ij} = 2\pi \sum_\alpha V_E^{i\alpha}.V_E^{j\alpha}$$

ou $\bar{\Gamma}_{ij} = 2\pi\,\bar{V}_E^{i\alpha}.\bar{V}_E^{j\alpha}$ (dans la base de Fano).

Les éléments diagonaux $\bar{\Gamma}_{ii}$ sont égaux aux largeurs des niveaux "individuels" $|\bar{\varphi}_i\rangle$ couplés aux M continuums (cf. paragraphe précédent).

Quand plus d'un continuum est présent la relation simple qui liait les

éléments diagonaux aux éléments non diagonaux n'est plus valable

$$\boxed{\Gamma_{ij}^2 \neq \Gamma_{ii}.\Gamma_{jj}} \ .$$

Néanmoins $\Gamma_{ii}.\Gamma_{jj} - \Gamma_{ij}^2 = \sum_{\alpha > \beta} (V_E^{i\alpha}.V_E^{j\beta} - V_E^{i\beta}.V_E^{j\alpha})^2$ est toujours positif ou nul et par conséquent toutes les valeurs propres complexes de l'hamiltonien effectif peuvent être écrites sous la forme :

$$\mathcal{E}_{(i)} = \mathcal{E}_i - \frac{i}{2}\Gamma_i \quad \text{où} \quad \Gamma_i \geqslant 0 \ .$$

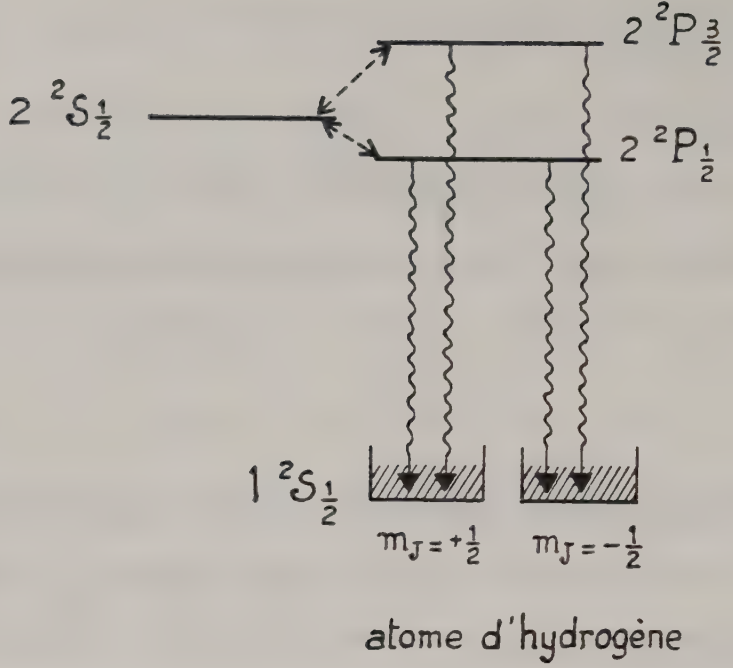
Ces valeurs propres ont la même signification qu'au Chapitre II. Elles représentent les "positions" $\mathcal{E}_i$ et les largeurs Γ_i des niveaux couplés aux continuums. La restriction de l'opérateur évolution du système défini sur la base des états discrets est la transformée de Fourier de l'opérateur $P\ G(z)\ P$. Les amplitudes de probabilité de trouver le système dans un état discret $|\varphi_i\rangle$, alors qu'il a été préparé dans un état discret quelconque, évoluent donc comme les fonctions $\exp(-i\mathcal{E}_{(i)}t)$. Les "largeurs" Γ_i sont donc les constantes de temps caractéristiques de l'évolution du système.

Les couplages directs et indirects de deux états discrets i et j sont pris en compte par l'élément de matrice de l'hamiltonien effectif

$$V_{ij} + F_{ij} - \frac{i}{2}\Gamma_{ij} \ .$$

C'est un nombre complexe sauf dans le cas où $\Gamma_{ij} = 0$. Quand un seul continuum est présent cela ne peut survenir que si $\Gamma_{ii} = 0$ ou $\Gamma_{jj} = 0$, c'est-à-dire si un des deux niveaux n'est pas couplé au continuum. Par contre dans le cas où plusieurs continuums sont présents, cette condition n'est pas nécessaire.

On peut tenir compte de façon phénoménologique de l'émission spon-



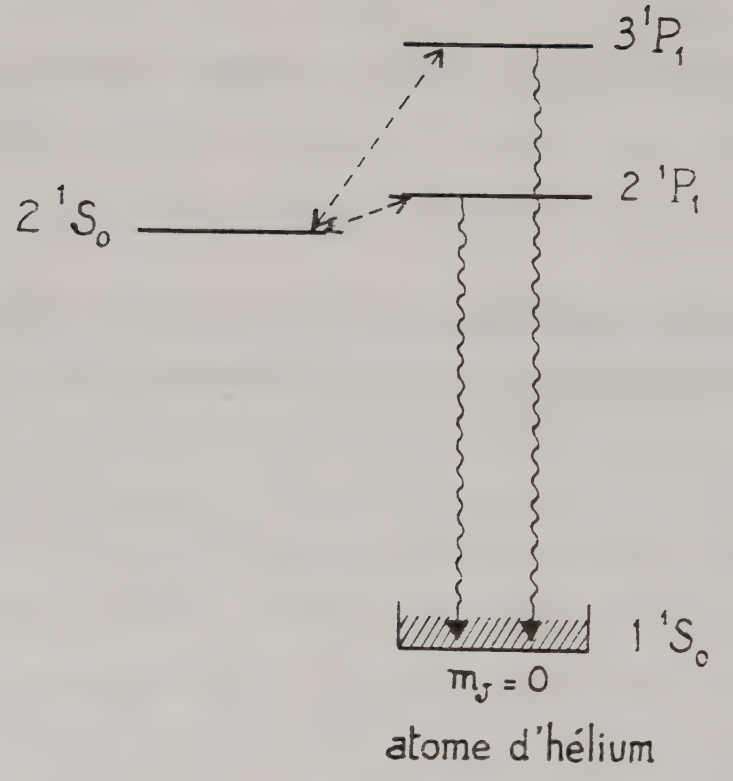


FIGURE III-1 : Dépeuplement des états métastables $2\,^2S_{1/2}$ de l'hydrogène et $2\,^1S_0$ de l'hélium par un champ électrique

←- - - - - → couplage par l'intermédiaire du champ électrique

~~~~~→ émission spontanée.
~~~~~

tanée en affectant à chaque niveau discret $|\varphi_j\rangle$ l'énergie complexe $E_j - \frac{i}{2}\gamma_j$, où γ_j est égal à la largeur naturelle du niveau considéré [53]. Dans un système comportant plusieurs niveaux en interaction, le problème se pose de savoir si on peut relier la partie complexe γ_{ij} des éléments de matrice non diagonaux aux largeurs γ_i et γ_j .

En fait le coefficient γ_{ij} traduit l'existence d'un couplage indirect entre les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ par l'intermédiaire de tous les continuums de fluorescence $|\varphi_b ; h\nu\rangle$. Chaque continuum est associé au déclin d'un ou plusieurs des états discrets par émission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu$ laissant l'atome dans l'état final $|\varphi_b\rangle$. Le couplage indirect entre les deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ peut être décrit comme l'émission et l'absorption d'un photon virtuel. Seuls les continuums de fluorescence pour lesquels les deux transitions $|\varphi_i\rangle \rightarrow |\varphi_b\rangle$ et $|\varphi_j\rangle \rightarrow |\varphi_b\rangle$ sont permises, apportent une contribution au coefficient γ_{ij} . D'autre part des effets d'interférence peuvent apparaître entre les contributions associées à différents continuums. Quand les deux états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ correspondent à deux sous-niveaux associés au même terme $\alpha\ S\ L$, la fluorescence vers les différents sous-niveaux $|\varphi_b\rangle$ du même terme $\alpha"S"L"$ n'apporte aucune contribution à γ_{ij} , à cause de la relation

$$\sum_{M"_J} \langle \alpha\ S\ L\ J\ M_J | \vec{r} | \alpha"S"L"J"M"_J \rangle \langle \alpha"S"L"J"M"_J | \vec{r} | \alpha\ S\ L\ J'\ M'_J \rangle \propto \delta_{JJ'}\ \delta_{M_J M'_J}$$

où $\vec{r}$ désigne l'opérateur transition dipolaire électrique.

Ceci permet d'expliquer la différence de comportement entre l'hydrogène et l'hélium en ce qui concerne la disparition du caractère métastable des états $2\ ^2S_{1/2}$ ou $2\ ^1S_0$ ("quenching") [60].

La présence d'un champ électrique statique contamine l'état métastable $2\,^2S_{1/2}\ m_J=1/2$ par les états $^2P_{1/2}\ m_J=1/2$ et $^2P_{3/2}\ m_J=1/2$ qui se désexcitent rapidement (Fig. 1). Ceci a pour effet de diminuer de façon importante la durée de vie de l'état $2\,^2S_{1/2}\ m_J=1/2$. Le même phénomène apparaît dans l'étude de l'état $2\,^1S_0$ de l'hélium, perturbé par un champ électrique. Ce problème peut être analysé en considérant un système à trois niveaux couplés à un ou deux continuums. L'hamiltonien effectif de ce système sur la base des états discrets s'écrit :

$$\begin{bmatrix} E_1 & V_{12} & V_{13} \\ V_{12} & E_2 - \frac{i}{2}\gamma_2 & -\frac{i}{2}\gamma_{23} \\ V_{13} & -\frac{i}{2}\gamma_{23} & E_3 - \frac{i}{2}\gamma_3 \end{bmatrix}$$

où E_1 est l'énergie du niveau métastable $2\,^2S_{1/2}\ m_J=1/2$ pour l'hydrogène, $2\,^1S_0\ m_J=0$ pour l'hélium ;

E_2 et E_3 sont les positions des niveaux, $2\,^2P_{1/2}$ et $2\,^2P_{3/2}\ m_J=1/2$ pour l'hydrogène et $2\,^1P_1$, $3\,^1P_1\ m_J=0$ pour l'hélium. Ils sont instables ; leurs largeurs naturelles sont γ_2 et γ_3.

Ces niveaux sont couplés à l'état 2S par le champ électrique. Les éléments de matrice V_{12}, V_{13} réels et proportionnels au champ, rendent compte de ce couplage. Quand l'intensité du champ électrique est faible, on peut définir une demi-largeur pour l'état 2S ; celle-ci est égale à la partie imaginaire de la valeur propre complexe de l'hamiltonien effectif dont la position (partie réelle) est voisine de E_1. Quand le couplage est plus important, la notion de largeur individuelle perd son sens et la population du niveau 2S ne décroît plus au cours du temps de façon exponentielle. Dans les deux cas le comportement de

l'atome d'hydrogène et de l'atome d'hélium sont différents, suivant qu'il y a un effet d'interférences entre les deux états 2P (hélium) ou qu'il n'y en a pas (hydrogène).

Cet effet d'interférence provient du terme $-\frac{i}{2}\gamma_{23}$ de couplage indirect par les continuums de rayonnement. Dans le cas de l'hélium un seul continuum est couplé aux états discrets : il s'agit du continuum défini par l'état fondamental de l'atome $1\,^1S_0\ m_J=0$ et un photon dans un état de polarisation et de nombre d'onde quelconque émis par émission spontanée ; il en résulte que γ_{23} est non nul et $\gamma_{23}^2 = \gamma_2 \cdot \gamma_3$. Par contre, pour l'atome d'hydrogène les états 2 et 3 sont deux sous-niveaux appartenant au même terme $2\,^2P$ (avec $J = 1/2$ et $3/2$ et $m_J = 1/2$) : ces niveaux sont couplés par émission spontanée aux deux sous-niveaux $1\,^2S_{1/2}$ avec $m_J = 1/2$ et $m_J = -1/2$. On peut alors considérer que les niveaux 2 et 3 sont liés à deux continuums différents ; chacun de ces continuums est formé par un état $1\,^2S_{1/2}\ m_J = 1/2$ ou $m_J = -1/2$ et un photon de nombre d'onde quelconque. Compte tenu de la règle des sommes, les contributions associées aux deux continuums interfèrent de façon totalement destructive $\gamma_{23} = 0$.

Ceci montre que, dans le cas d'un champ électrique faible, il n'est pas possible d'étudier le dépeuplement de l'état $2\,^1S_0$ de l'hélium en introduisant de façon phénoménologique des constantes de temps associées au déclin radiatif des états 2 et 3, comme cela est le cas dans la théorie de Bethe et Lamb [61]. Par contre, cette théorie peut être utilisée dans le cas de l'état $2\,^2S_{1/2}$ de l'hydrogène, à cause de l'annulation du terme non diagonal γ_{23} .

1.1.3.b Etats propres.

Comme aux Chapitres I et II, on peut exprimer les états propres de l'hamiltonien total en fonction des éléments de matrice de l'opérateur résolvante. On peut en effet écrire chaque état propre sous la forme d'une onde entrante (+) ou sortante (-) dans la voie α sous la forme :

$$|\Psi_E^{\alpha\pm}) = |\varphi_E^{\alpha}\rangle + G^{\pm}(E)\ V|\varphi_E^{\alpha}\rangle \qquad (20)$$

où $G^{\pm}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} G(E \pm i\varepsilon)$.

On va montrer que ces états sont identiques aux états de Fano correspondant à la "condition d'onde entrante" (ou sortante). Pour cela on définit la matrice R de l'opérateur de transition sous la forme

$$\langle \alpha E'|R|\beta E\rangle = \langle \varphi_{E'}^{\alpha},|R|\varphi_E^{\beta}\rangle = \langle \varphi_{E'}^{\alpha},|V|\Psi_E^{\beta+}) = \langle \varphi_{E'}^{\alpha},|VG^{+}(E)V|\varphi_E^{\beta}\rangle \qquad (21)$$

puisque l'interaction V ne couple pas les états des continuums. En utilisant la relation de fermeture

$$\sum_i |\bar{\varphi}_i\rangle\langle\bar{\varphi}_i| + \sum_\alpha \int |\varphi_\varepsilon^{\alpha}\rangle\langle\varphi_\varepsilon^{\alpha}|\ d\varepsilon = 1$$

où la base des états discrets est la base prédiagonalisée de Fano, on obtient la relation de définition des éléments de matrice de R en fonction des éléments de matrice de la projection de l'opérateur résolvante sur la base discrète P G P :

$$\langle \alpha E'|R|\beta E\rangle = \sum_{ij} \bar{V}_{E'}^{i\alpha}.\bar{V}_E^{i\beta}\ \langle\bar{\varphi}_i|G^{+}(E)|\bar{\varphi}_j\rangle \quad . \qquad (22)$$

On montre dans l'Appendice B-1 que les éléments de matrice de l'opérateur de transition sont liés à ceux de l'opérateur de réaction K par la relation :

$$\boxed{\langle \alpha E' | R | \beta E \rangle + i\pi \sum_{\gamma} \langle \alpha E' | R | \gamma E \rangle \langle \gamma E | K | \beta E \rangle = \langle \alpha E' | K | \beta E \rangle} \qquad (23)$$

qui est identique à la relation (8) du Chapitre I §.2. La sommation sur γ ne fait intervenir que la partie diagonale en énergie de l'opérateur de réaction. Si on définit l'opérateur $\underline{F}(E) = 1 + i\pi K(E)$ qui agit seulement sur les états de même énergie E, la relation (23) permet d'écrire l'élément de matrice de l'opérateur de transition R sous la forme

$$\langle \alpha E' | R | \beta E \rangle = \sum_{\gamma} \langle \alpha E' | K | \gamma E \rangle \langle \gamma E | \underline{F}(E)^{-1} | \beta E \rangle \qquad (24)$$

où $\underline{F}(E)^{-1}$ est l'opérateur inverse de $\underline{F}(E)$.

Les éléments de matrice de l'opérateur R sont reliés aux coefficients du développement de l'état $|\Psi_E^{\alpha+})$ défini par la relation (20). On montre dans l'Appendice B-2 que

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = \sum_{\beta} c_E^{\beta\alpha} \left(|\varphi_E^{\beta}\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i} |\Phi_i\rangle \right)$$

où $$|\Phi_i\rangle = |\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\gamma} PP \int \frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\gamma}}{E-\varepsilon} |\varphi_{\varepsilon}^{\gamma}\rangle \, d\varepsilon \qquad (25)$$

et où $c_E^{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} - i\pi \langle \beta E | R | \alpha E \rangle$, c'est-à-dire avec la relation (24)

$$c_E^{\beta\alpha} = \langle \beta E | \underline{F}(E)^{-1} | \alpha E \rangle \; . \qquad (26)$$

Les coefficients $c_E^{\beta\alpha}$ sont identifiés aux coefficients du développement $c_E^{\beta\lambda}$ de l'état de Fano correspondant à l'onde entrante dans la voie α (Appendice B-3) et, par conséquent, cet état de Fano et l'état $|\Psi_E^{\alpha+})$ sont identiques.

A l'aide des états $|\varphi_E^{\lambda}\rangle = \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} |\varphi_E^{\alpha}\rangle$, états propres de l'opérateur $K(E)$ correspondant aux valeurs propres $K_\lambda(E)$, on peut construire les états propres de H :

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} |\Psi_E^{\alpha+}) \quad . \tag{27}$$

Les états propres de $K(E)$ sont aussi (à cause de la relation (23)) états propres de $R(E)$ et correspondent à la valeur propre

$$R_\lambda(E) = \frac{K_\lambda(E)}{1 + i\pi K_\lambda(E)} \quad .$$

On peut alors écrire les états $|\Psi_E^{\lambda+})$ définis par la relation (27) sous la forme (Appendice B-4)

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \frac{1}{1 + i\pi K_\lambda(E)} \left(|\varphi_E^{\lambda}\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\lambda}}{E - \bar{E}_i} |\Phi_i\rangle \right) \tag{28}$$

où $\bar{V}_E^{i\lambda} = \sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda} \bar{V}_E^{i\alpha}$.

On prendra garde au fait que l'état $|\Psi_E^{\lambda+})$ est lié à tous les états $|\varphi_E^{\mu}\rangle$, et non pas seulement à l'état $|\varphi_E^{\lambda}\rangle$, par l'état $|\Phi_i\rangle$ qui tient compte de tous les continuums.

L'état $|\Psi_E^{\lambda+})$ donné par la relation (28) est l'état de Fano défini par la relation (12) au coefficient $N_\lambda(E)[1 + i\pi K_\lambda(E)]$ près. Ce coefficient est un terme de phase égal à $\exp -i\Delta^{\lambda}(E)$ où $\Delta^{\lambda}(E)$ est le déphasage introduit par la perturbation dans la voie λ (Eq. 13).

1.1.4 Densité d'états.

Les états propres de l'hamiltonien total correspondant à une onde entrante dans une voie α s'écrivent en utilisant la relation (B-10)

de l'appendice B-2 :

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = \sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \; |\varphi_E^\beta\rangle + \sum_i a_i^\alpha(E) \; |\Phi_i\rangle \qquad (29)$$

avec $$c_E^{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} - i\pi\langle\beta E|R|\alpha E\rangle = \delta_{\alpha\beta} - \sum_{ij} \bar{V}_E^{i\alpha} . \bar{V}_E^{j\beta} \; \langle\bar{\varphi}_i|G^+(E)|\bar{\varphi}_j\rangle$$

et $$a_i^\alpha(E) = \sum_j \bar{V}_E^{j\alpha} \; \langle\bar{\varphi}_i|G^+(E)|\bar{\varphi}_j\rangle$$

où $|\Phi_i\rangle$ est défini plus haut (Eq. 25).

Les coefficients du développement $a_i^\alpha(E)$ s'expriment en fonction des coefficients $c_E^{\beta\alpha}$ par la relation (7). Inversement les coefficients $c_E^{\beta\alpha}$ peuvent s'exprimer en fonction des $a_i^\alpha(E)$ sous la forme

$$c_E^{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} - \sum_j \bar{V}_E^{j\beta} \; a_j^\alpha(E) \quad .$$

Les éléments de matrice de l'opérateur $G^+(E)$ sont obtenus en inversant la matrice $E - H_{eff}$ ou H_{eff} est l'opérateur effectif du système, c'est-à-dire

$$\langle\bar{\varphi}_i|G^+(E)|\bar{\varphi}_j\rangle = \frac{\text{cofacteur } (E\,\delta_{ij} - (H_{eff})_{ij})}{\prod_i (E - \mathcal{E}_{(i)})}$$

où les $\mathcal{E}_{(i)}$ désignent les valeurs propres complexes de H_{eff} .
On pourra donc écrire les coefficients $a_i^\alpha(E)$ et $c_E^{\beta\alpha}$ sous la forme

$$a_i^\alpha(E) = \frac{F^{\alpha i}(E)}{\prod_i (E - \mathcal{E}_{(i)})} \qquad (30)$$

et $$c_E^{\beta\alpha} = \frac{F^{\beta\alpha}(E)}{\prod_i (E - \mathcal{E}_{(i)})}$$

où $F^{\alpha\beta}(E)$ et $F^{\alpha i}(E)$ sont deux fonctions polynomes de degré N dont les coefficients sont complexes. Les coefficients $a_i^\alpha(E)$ sont donc réguliers en énergie au voisinage des énergies propres $\bar{E}_i$ des états discrets $|\bar{\varphi}_i\rangle$.

On peut, compte tenu de (30), écrire la définition de l'état propre $|\Psi_E^{\alpha+})$ sous la forme (à un facteur de phase près)

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = \sqrt{c(E)}\left(\sum_\beta F^{\beta\alpha}(E)|\varphi_E^\beta\rangle + \sum_i F^{\alpha i}(E)\ |\Phi_i\rangle\right) \qquad (31a)$$

où $c(E)$ est le produit de N lorentziennes associées aux valeurs propres complexes $\mathcal{E}_{(i)}$ de l'hamiltonien effectif.

$$\boxed{c(E) = \frac{1}{\prod_i \left[(E-\mathcal{E}_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2\right]}} \qquad (31b)$$

où $\mathcal{E}_i$ et $\frac{\Gamma_i}{2}$ sont les parties réelle et imaginaire de la valeur propre $\mathcal{E}_{(i)}$.

On a utilisé pour cette construction les états $|\Psi_E^{\alpha+})$ correspondant à la normalisation de l'onde entrante dans la voie α ; on aurait pu aussi bien utiliser les états $|\Psi_E^{\alpha-})$ normalisés par l'onde sortante dans la voie α . On remplace alors dans la définition (29) l'opérateur $G^+(E)$ par l'opérateur $G^-(E) = (G^+(E))^*$. Les définitions (30) et (31) sont donc remplacées par les complexes conjugués. Ceci ne modifie pas la définition du terme $c(E)$.

On peut écrire le projecteur sur l'état $|\Psi_E^{\alpha+})$ sous la forme

$$|\Psi_E^{\alpha+})(\Psi_E^{\alpha+}| = \sum_{ij} a_i^\alpha(E)\ a_j^{\alpha*}(E)\ |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| + \sum_{\beta\gamma} c_E^{\beta\alpha}.c_E^{\gamma\alpha*}\ |\varphi_E^\beta\rangle\langle\varphi_E^\gamma|$$

$$+ \text{termes croisés} .$$

Tous les coefficients $a_i^\alpha(E).a_j^{\alpha*}(E)$, etc... sont proportionnels à $c(E)$ et leur dépendance en énergie est étroitement liée à la dépendance en énergie de ce facteur. Par ailleurs, ce dernier ne dépend pas du continuum perturbé $|\Psi_E^{\alpha+})$ considéré. Toute grandeur physique A_E ,

qui fait intervenir le projecteur $\sum_{\alpha} |\Psi_E^{\alpha+})(\Psi_E^{\alpha+}|$, est donc proportionnelle à $c(E)$, et sa dépendance en énergie est fonction de ce terme. On peut considérer, alors, la grandeur $c(E)$ comme la densité totale d'états dans les continuums perturbés.

La définition d'une densité d'états n'est pas unique. On peut également considérer la quantité

$$\mathcal{C}_\alpha(E) = \sum_{\beta} |c_E^{\beta\alpha}|^2$$

$\mathcal{C}_\alpha(E)$ représente la densité partielle d'états non perturbés $|\varphi_E^{\beta}\rangle$ d'énergie E , dans la fonction d'onde $|\Psi_E^{\alpha+})$ associée à la voie α . La quantité $\mathcal{C}(E) = \sum_{\alpha} \mathcal{C}_\alpha(E)$ est identifiée à la densité totale d'états non perturbés d'énergie E , dans les continuums perturbés d'énergie E . De même la quantité $|a_i^\alpha(E)|^2$ traduit comment l'état discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$ s'est "dilué" sur tous les états du continuum correspondant à la voie α . Par conséquent $\mathcal{A}_\alpha(E) = \sum_i |a_i^\alpha(E)|^2$ représente le "poids" des états discrets dans la voie α , pour une énergie donnée E ; le poids total des états discrets est égal à $\mathcal{A}(E) = \sum_{\alpha} \mathcal{A}_\alpha(E)$.

Les fonctions $c(E)$, $\mathcal{C}(E)$ et $\mathcal{A}(E)$ ainsi définies ne sont pas indépendantes ; en particulier on peut écrire $\mathcal{C}(E) = c(E).g(E)$ et $\mathcal{A}(E) = c(E)\ a(E)$ où les fonctions $g(E)$ et $a(E)$ sont régulières en énergie. Ces trois fonctions c , $\mathcal{C}$ et $\mathcal{A}$, permettent de caractériser la variation en fonction de E , de la structure du continuum perturbé. Elles ne sont pas équivalentes. Dans l'étude, par exemple, de la photoionisation à partir d'un état peu excité, les principales caractéristiques du spectre (nombre et largeur des résonances) sont décrites par une

fonction densité d'états. Quand les paramètres q_i "individuels" des états autoionisés mis en jeu sont faibles, c'est-à-dire quand le processus de photoionisation prépondérant correspond à l'excitation directe des états des continuums, la fonction $\mathcal{C}(E)$ est la mieux adaptée. Par contre, si les processus d'excitation des états autoionisés sont les plus importants ($|q_i| \gg 1$) les principales propriétés du spectre sont représentées par la fonction $\mathcal{A}(E)$. Mais dans tous les cas rappelons que la densité d'états ne donne pas l'ensemble des propriétés du spectre (notamment son asymétrie) et qu'il faut pour décrire ce spectre tenir compte explicitement de toutes les voies de photoionisation possibles, donc des valeurs précises de tous les paramètres q_i .

Les variations en énergie d'une densité d'états sont déterminées par le terme $c(E)$ qui est formellement identique à celui donné au Chapitre II. Néanmoins quand on passe du couplage de N états discrets avec un seul continuum au couplage avec M continuums, les positions et les largeurs des niveaux peuvent être profondément modifiées, d'une part, à cause de l'augmentation des "largeurs" individuelles de chaque niveau - qui est la somme des "largeurs" de ce niveau quand il est couplé avec un seul continuum $\Gamma_{ii} = 2\pi \sum_{\alpha} (V_E^{i\alpha})^2$ - ; d'autre part à cause des modifications des termes croisés d'interférence qui vérifient maintenant l'inégalité $\Gamma_{ij}^2 \leqslant \Gamma_{ii}.\Gamma_{jj}$ (en particulier on a vu au §.1.1.3 que l'on pouvait annuler ces termes d'interférence). En conséquence il n'est en général plus possible de faire apparaître dans la densité d'états un pic infiniment fin qui correspondrait à l'apparition d'un état stable.

1.1.5 Profils d'absorption.

On étudie le spectre d'absorption d'un rayonnement lumineux à partir de l'état fondamental. Si le rayonnement lumineux est peu intense le spectre d'absorption est donné, au premier ordre de la théorie des perturbations, par la probabilité de transition vers tous les états d'énergie E correspondant aux diverses voies λ de l'hamiltonien total. Cette probabilité de transition s'écrit alors, puisque les états $|\Psi_E^\lambda)$ ont été choisis normalisés et orthogonaux

$$\sum_\lambda |\langle g|D|\Psi_E^\lambda)|^2$$

où D est l'opérateur de transition (dipolaire électrique).
Cette quantité, proportionnelle à la densité de force d'oscillateur totale, peut être calculée en choisissant pour ensemble d'états $|\Psi_E^\lambda)$ l'ensemble obtenu en utilisant une des conditions aux limites définies au §.1.1.2.b .

La plupart des expériences effectuées mesurent des coefficients d'absorption ou bien le nombre total d'ions produits, ce qui permet de déterminer la densité totale de force d'oscillateur. Si de plus on peut analyser des spectres d'énergie de photoélectrons, des distributions angulaires ou des taux de polarisation de photoélectrons [45] il est possible de connaître les densités partielles de force d'oscillateur, associées à chacune des différentes voies de l'état final. La densité partielle de force d'oscillateur est proportionnelle à $|\langle g|D|\Psi_E^\lambda)|^2$ où $|\Psi_E^\lambda)$ est l'état propre de H qui correspond à une onde sortante dans la voie λ choisie. Dans tous les cas on peut exprimer l'élément de

matrice de la transition entre l'état fondamental $|g\rangle$ et un état d'énergie E correspondant à la "voie λ" par :

$$\langle g|D|\Psi_E^{\lambda}) = \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda} \left(\langle g|D|\varphi_E^{\alpha}\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\alpha}}{E - \bar{E}_i} \langle g|D|\Phi_i\rangle \right) \qquad (32a)$$

avec $|\Phi_i\rangle = |\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\beta} PP \int \frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}}{E-\varepsilon} |\varphi_{\varepsilon}^{\beta}\rangle \, d\varepsilon$, l'état de Fano correspondant à l'état discret i mélangé avec les états des continuums non résonnants.

Si on pose

$$\bar{q}_i = \frac{\langle g|D|\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\beta} PP \int \frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\beta}}{E-\varepsilon} \langle g|D|\varphi_{\varepsilon}^{\beta}\rangle \, d\varepsilon}{\pi \sum_{\beta} \bar{V}_E^{i\beta} \langle g|D|\varphi_E^{\beta}\rangle} = \frac{\langle g|D|\Phi_i\rangle}{\pi \sum_{\beta} \bar{V}_E^{i\beta} \langle g|D|\varphi_E^{\beta}\rangle} \qquad (33a)$$

on obtient :

$$\langle g|D|\Psi_E^{\lambda}) = \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda} D_{\alpha}(E) \qquad (32b)$$

où

$$D_{\alpha}(E) = \langle g|D|\varphi_E^{\alpha}\rangle + \sum_{\beta} \sum_i \pi \frac{\bar{V}_E^{i\alpha} \bar{V}_E^{i\beta} \bar{q}_i}{E - \bar{E}_i} \langle g|D|\varphi_E^{\beta}\rangle \quad . \qquad (34a)$$

Le coefficient $\bar{q}_i$ est le <u>paramètre de Fano</u> associé à la résonance i isolée, quand l'état $|\bar{\varphi}_i\rangle$ est le seul état discret couplé avec les continuums [8]. Ce paramètre de Fano peut être considéré comme constant en énergie avec les hypothèses faites. On doit noter qu'il se rapporte à l'état prédiagonalisé $|\bar{\varphi}_i\rangle$ de la base de Fano et non à l'état initial $|\varphi_i\rangle$: ce paramètre tient déjà compte des interférences entre états discrets provenant de leur couplage direct et de leur couplage indirect par l'intermédiaire des états non résonnants des divers continuums.

Le terme $D_\alpha(E)$ est un terme d'interférence associé à la superposition des différentes voies possibles d'ionisation vers le continuum α : on peut le réécrire sous la forme :

$$D_\alpha(E) = \langle g|D|\varphi_E^\alpha\rangle \left(1 + \sum_i \frac{\pi\, \bar{V}_E^{i\alpha 2}\, \bar{q}_i}{E - \bar{E}_i}\right) + \sum_{\beta\neq\alpha} \left(\sum_i \frac{\pi\, \bar{q}_i\, \bar{V}_E^{i\alpha}\, \bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i}\right) \langle g|D|\varphi_E^\beta\rangle \qquad (34b).$$

Le premier terme de la somme est égal au "terme d'interférence entre voies d'absorption", ne mettant en jeu que le seul continuum α - il est identique à celui mis en évidence au Chapitre II : il rend compte des interférences entre le chemin direct pour exciter le continuum α, $|g\rangle \to |\varphi_E^\alpha\rangle$ et les chemins indirects par l'intermédiaire des états $|\bar{\varphi}_i\rangle$, $|g\rangle \to |\bar{\varphi}_i\rangle \to |\varphi_E^\alpha\rangle$. Le second terme fait intervenir les transitions par le double intermédiaire d'un continuum $\beta \neq \alpha$ et des états discrets $|g\rangle \to |\varphi_E^\beta\rangle \to |\bar{\varphi}_i\rangle \to |\varphi_E^\alpha\rangle$ (rappelons qu'il n'y a pas de couplage direct entre les continuums). Ces trois chemins ne sont pas totalement indépendants mais interfèrent.

Même si l'expression (34) de $D_\alpha(E)$ présente une singularité chaque fois que $E = \bar{E}_i$, l'élément de matrice (32b) est régulier en énergie : il peut en effet s'écrire sous la forme

$$\langle g|D|\Psi_E^\lambda\rangle = \sum_\alpha c_E^{\alpha\lambda} \langle g|D|\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_i \sum_\beta a_i^\lambda(E)\, \pi\, \bar{q}_i\, \bar{V}_E^{i\beta} \langle g|D|\varphi_E^\beta\rangle \qquad (32c)$$

où $a_i^\lambda(E)$ est régulier.

L'élément de matrice de transition (Eq. 32b) se présente sous la forme de la somme sur tous les continuums non perturbés des produits $c_E^{\alpha\lambda}\, D_\alpha(E)$.

Le terme $D_\alpha(E)$ introduit les effets d'interférence entre les différentes "voies de photoionisation" : ce terme ne dépend pas de λ, c'est-à-dire des conditions choisies pour construire des états propres orthogonaux.

Le terme $c_E^{\alpha\lambda}$ ne contient aucun effet d'interférence entre les différentes "voies de photoionisation" associées à l'opérateur de transition D. Cependant il introduit les effets d'interférences entre les différentes "voies d'autoionisation", traduisant les couplages des états discrets $|\bar{\varphi}_i\rangle$ avec les continuums. En particulier chacun des coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ est proportionnel à $\sqrt{c(E)}$, où $c(E)$, densité d'états, est indépendante de α et λ.

Ceci généralise les résultats du Chapitre II, §.1.5 : les variations en énergie de la densité de force d'oscillateur partielle vers un état λ, $|\langle g|D|\Psi_E^\lambda)|^2$ et aussi de la densité totale de force d'oscillateur $\sum_\lambda |\langle g|D|\Psi_E^\lambda)|^2$ résultent de deux phénomènes d'interférence de nature différente. La dépendance en énergie de la densité d'états $c(E)$ est liée aux largeurs et aux positions des états propres de l'hamiltonien effectif : ces grandeurs sont donc des facteurs essentiels qui déterminent le nombre et la largeur des résonances apparaissant aussi bien dans chaque densité de force d'oscillateur partielle que dans la densité de force d'oscillateur totale.

En utilisant la relation (34b) on peut écrire la probabilité de transition partielle

$$|\langle g|D|\Psi_E^\lambda)|^2 = \sum_{\alpha\beta} (c_E^{\alpha\lambda}\, c_E^{\beta\lambda *})\, D_\alpha(E).D_\beta^*(E) \qquad (35)$$

et la probabilité de transition totale

$$\boxed{\sum_{\lambda} \left|\langle g|D|\Psi_E^{\lambda})\right|^2 = \sum_{\alpha\beta} \left(\sum_{\lambda} c_E^{\alpha\lambda}\, c_E^{\beta\lambda *}\right) D_\alpha(E)\, D_\beta^*(E)} \qquad (36)$$

Les termes d'interférence entre voies de photoionisation apparaissent sous forme de termes croisés correspondant à des continuums différents α et β .

Au total la densité de forces d'oscillateur est représentée par un terme de densité d'états modulé par des facteurs d'interférence . Il y a un grand nombre d'interférences qui se superposent et, en général, de façon incohérente. On s'attend donc à ce que les profils d'absorption associés à la variation en énergie des densités de force d'oscillateur, présentent des modulations moins aiguës que celles observées dans le cas où un seul continuum est présent (Chapitre II). Il n'est pas possible de prévoir une forme générale pour ces profils étant donné le très grand nombre de paramètres qui entrent en jeu. On va donc faire l'étude de ces profils dans quelques cas particuliers.

1.2 Profils d'absorption dans quelques cas particuliers.

Nous étudions un système comprenant deux continuums distincts et deux états discrets dans deux cas limites. Puis nous revenons sur l'étude du spectre de photoionisation du rubidium en champ intense pour mettre en évidence les modifications éventuelles introduites quand on considère explicitement les deux continuums interagissant avec les états discrets.

1.2.1 Profils d'absorption dans un système comprenant deux états discrets et deux continuums.

Les états discrets sont notés $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$; leurs couplages avec le continuum $|\varphi_E^1\rangle$ sont notés $V_{1E} = \langle\varphi_1|V|\varphi_E^1\rangle$ et $V_{2E} = \langle\varphi_2|V|\varphi_E^1\rangle$ et avec le deuxième continuum $|\varphi_E^2\rangle$: $W_{1E} = \langle\varphi_1|V|\varphi_E^2\rangle$ et $W_{2E} = \langle\varphi_2|V|\varphi_E^2\rangle$. On suppose que les interactions sont constantes en énergie et qu'il n'y a pas d'effet de seuil.

1.2.1.a Cas $\bar{\Gamma}_{12}$ maximal.

Supposons que les couplages soient proportionnels deux à deux, c'est-à-dire qu'ils vérifient la relation

$$V_{1E} \cdot W_{2E} = V_{2E} \cdot W_{1E} \quad . \tag{37a}$$

Cette relation est, en particulier, vérifiée quand les interactions entre états discrets et continuums sont à très courte portée et que chaque élément de matrice peut être écrit comme le produit de la densité d'états dans les continuums non perturbés et d'une fonction caractéristique de l'état discret.

Les couplages $\bar{V}$ et $\bar{W}$ entre les états pré-diagonalisés de Fano $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ vérifient la même relation.

L'hamiltonien effectif s'écrit avec les notations habituelles :

$$\begin{bmatrix} \bar{E}_1 - \frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{11} & -\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{21} \\ -\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{21} & \bar{E}_2 - \frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{22} \end{bmatrix} \quad .$$

La relation (37a) est équivalente à la relation :

$$\bar{\Gamma}_{21}^{\,2} = \bar{\Gamma}_{11}.\bar{\Gamma}_{22} \quad . \tag{37b}$$

On dira alors que les interférences entre "voies d'autoionisation" entre les états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$, qui résultent de leur couplage par l'intermédiaire des deux continuums, sont maximales. On vérifie alors que tout se passe comme si les deux états discrets étaient couplés à un seul continuum. En effet la matrice $K(E)$ qui a pour expression

$$K(E) = \begin{pmatrix} \dfrac{\bar{V}_1^2}{E-\bar{E}_1} + \dfrac{\bar{V}_2^2}{E-\bar{E}_2} & \dfrac{\bar{V}_1\,\bar{W}_1}{E-\bar{E}_1} + \dfrac{\bar{V}_2\,\bar{W}_2}{E-E_2} \\ \dfrac{\bar{V}_1\,\bar{W}_1}{E-\bar{E}_1} + \dfrac{\bar{V}_2\,\bar{W}_2}{E-\bar{E}_2} & \dfrac{\bar{W}_1^2}{E-\bar{E}_1} + \dfrac{\bar{W}_2^2}{E-\bar{E}_2} \end{pmatrix}$$

a une valeur propre nulle $K_\lambda = 0$ quelle que soit E ; l'autre valeur propre est $K_\mu(E) = \dfrac{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}{E-\bar{E}_1} + \dfrac{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}{E-\bar{E}_2}$. Cette valeur propre $K_\mu(E)$ est l'inverse du coefficient $z(E)$ de Fano qu'on aurait obtenu en couplant les états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ au même continuum par une interaction ayant pour intensité $\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}$ et $\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}$.

Les états propres de la matrice $K(E)$ sont alors

$$|\lambda E\rangle = -\frac{\bar{W}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{\bar{V}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^2\rangle$$

qui n'est pas couplé aux états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$, et

$$|\mu E\rangle = \frac{\bar{V}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{\bar{W}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^2\rangle$$

qui est couplé aux états discrets par l'interaction décrite ci-dessus.

Si chaque niveau $|\bar{\varphi}_1\rangle$ ou $|\bar{\varphi}_2\rangle$ était seul présent, il serait couplé au même continuum $|\mu E\rangle$ sans être couplé au continuum $|\lambda E\rangle$. Les états propres de l'hamiltonien total sont (à un facteur de phase près) :

$$|\Psi_E^{\lambda}) = |\lambda E\rangle$$

$$\text{et} \quad |\Psi_E^{\mu}) = \sqrt{c(E)}\,(E-\bar{E}_1)(E-\bar{E}_2)\left\{|\mu E\rangle + \frac{\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}{E-\bar{E}_1}\,|\Phi_1\rangle + \frac{\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}}{E-\bar{E}_2}\,|\Phi_2\rangle\right\}$$

$$\text{où} \quad |\Phi_1\rangle = |\bar{\varphi}_1\rangle + PP\int \frac{d\varepsilon}{E-\varepsilon}\,\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}\,|\mu\varepsilon\rangle$$

$$\text{et} \quad |\Phi_2\rangle = |\bar{\varphi}_2\rangle + PP\int \frac{d\varepsilon}{E-\varepsilon}\,\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}\,|\mu\varepsilon\rangle \quad .$$

L'état $|\Psi_E^{\mu})$ peut donc, dans ce cas, être développé uniquement sur la base des états discrets et du seul état $|\mu E\rangle$.

Le profil d'absorption total à partir d'un état fondamental $|g\rangle$ non perturbé est proportionnel à la densité de force d'oscillateur totale ; la densité de force d'oscillateur partielle correspondant à l'absorption vers l'état $|\Psi_E^{\lambda})$ est constante en énergie avec les hypothèses faites. La densité de force d'oscillateur partielle correspondant à l'absorption vers l'état $|\Psi_E^{\mu})$ est la même que celle étudiée au Chapitre II : elle correspond à l'absorption dans un système à deux niveaux discrets couplés à un seul continuum. Le profil d'absorption est donc la superposition à un fond plat d'un profil dont la forme générale a été étudiée au §.II.1.5 et représentée sur la Figure 2 du Chapitre II. La forme générale des profils est donc conservée même si les minimums ne sont plus nuls.

Si seul le continuum non perturbé $|\varphi_E^1\rangle$ peut être atteint directement par la transition à partir du fondamental : $\langle g|D|\varphi_E^2\rangle = 0$, les

largeurs des résonances individuelles sont $2\pi\,(\bar{V}_1^2 + \bar{W}_1^2)$ pour la première ($|\bar{\varphi}_1\rangle$) et $2\pi\,(\bar{V}_2^2 + \bar{W}_2^2)$ pour la deuxième , le paramètre de Fano associé à chaque résonance "individuelle" (c'est-à-dire le paramètre de Fano qui décrit l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$ ou $|\bar{\varphi}_2\rangle$ couplé au continuum $|\varphi_E^1\rangle$) n'est pas modifié.

Tous les effets d'interférence entre voies de photoionisation recensés au §.1.5 du Chapitre II apparaissent de nouveau dans ce cas particulier. Les largeurs "individuelles" des niveaux ayant augmenté, les effets d'interférences entre voies d'absorption apparaissent beaucoup plus rapidement quand on diminue l'écart d'énergie $|\bar{E}_1 - \bar{E}_2|$.

1.2.1.b Cas $\bar{\Gamma}_{12}$ nul.

On peut étudier de la même façon le cas où les interférences "entre voies d'autoionisation" sont minimales. Ceci survient quand $\bar{\Gamma}_{12} = 0$. On a vu au §.1.1.3.a un exemple où l'on rencontre cette propriété. Les couplages des niveaux $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ (il s'agit des états discrets dans la base prédiagonalisée de Fano) vérifient alors la condition

$$\bar{V}_1 . \bar{V}_2 + \bar{W}_1 . \bar{W}_2 = 0 \quad . \tag{38}$$

L'hamiltonien effectif est déjà diagonalisé ; les deux états propres de celui-ci sont alors l'état d'énergie $\bar{E}_1$, de largeur $2\pi(\bar{V}_1^2 + \bar{W}_1^2)$ et l'état d'énergie $\bar{E}_2$ de largeur $2\pi(\bar{V}_2^2 + \bar{W}_2^2)$. Chaque état discret est couplé alors avec un seul continuum :

$|\bar{\varphi}_1\rangle$ avec le continuum $|\lambda E\rangle$ qui se développe sous la forme

$$|\lambda E\rangle = \frac{\bar{V}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2 + \bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{\bar{W}_1}{\sqrt{\bar{V}_1^2 + \bar{W}_1^2}}\,|\varphi_E^2\rangle \quad ;$$

$|\bar{\varphi}_2\rangle$ avec le seul continuum $|\mu E\rangle$ avec

$$|\mu E\rangle = \frac{\bar{V}_2}{\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{\bar{W}_2}{\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}}\,|\varphi_E^2\rangle \quad .$$

Les deux continuums sont les états propres de l'opérateur $K(E)$ avec les valeurs propres $K_\lambda(E) = \dfrac{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}{E-\bar{E}_1}$

$$\text{et} \quad K_\mu(E) = \frac{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}{E-\bar{E}_2} \quad .$$

Les états propres de l'hamiltonien total sont alors

$$|\Psi_E^\lambda) = \frac{\sin\Delta_1}{\pi\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}}\left(|\bar{\varphi}_1\rangle + PP\int \frac{d\varepsilon}{E-\varepsilon}\sqrt{\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2}\,|\lambda\varepsilon\rangle\right) - \cos\Delta_1\,|\lambda E\rangle$$

$$\text{et} \quad |\Psi_\varepsilon^\mu\rangle = \frac{\sin\Delta_2}{\pi\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}}\left(|\bar{\varphi}_2\rangle + PP\int \frac{d\varepsilon}{E-\varepsilon}\sqrt{\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2}\,|\mu\varepsilon\rangle\right) - \cos\Delta_2\,|\mu E\rangle$$

avec $\operatorname{tg}\Delta_i = -\dfrac{\pi}{E-\bar{E}_i}$.

L'état $|\Psi_E^\lambda)$ (resp. $|\Psi_E^\mu)$) peut s'exprimer cette fois encore à partir du seul état $|\lambda E\rangle$ (resp. $|\mu E\rangle$). Le profil d'absorption à partir d'un état fondamental non perturbé est donc la simple superposition des profils correspondant aux résonances individuelles de largeurs $2\pi(\bar{V}_1^2+\bar{W}_1^2)$ et $2\pi(\bar{V}_2^2+\bar{W}_2^2)$ des niveaux $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ pris séparément. Quand un seul continuum $|\varphi_E^1\rangle$ peut être atteint à partir de l'état fondamental les paramètres de Fano correspondant à chacun des profils sont égaux aux paramètres de Fano des mêmes états couplés de façon individuelle au continuum $|\varphi_E^1\rangle$. Remarquons, néanmoins, qu'il ne s'agit pas des paramètres q_1 et q_2 des niveaux initiaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ mais des paramètres correspondant aux niveaux de la base

intermédiaire de Fano ; la modification peut être importante quand les niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont fortement couplés par une interaction directe (donc réelle) V_{12} .

Il y a ainsi une double modification des effets d'interférence :
- d'une part à cause de la destruction totale des interférences entre les états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ qui ne sont plus couplés indirectement par les continuums : ceci se reflète dans la modification de la densité d'états ;
- d'autre part à cause de la destruction partielle des interférences entre voies de "photoionisation" : il ne reste que les effets d'interférence "classiques" entre ces voies, qui provoquent la dissymétrie de chaque profil correspondant à un état discret en interaction avec un seul continuum.

1.2.1.c Cas général.

Dans le cas général $0 < (\Gamma_{12})^2 < \Gamma_{11}.\Gamma_{22}$: on se trouve donc dans un cas intermédiaire. Les deux cas étudiés en a) et b) sont les seuls cas où on peut développer les états propres de la matrice $K(E)$ avec des coefficients indépendants de l'énergie. On a vu alors qu'on pouvait exprimer chaque état propre de H à l'aide d'un seul état propre de $K(E)$ et des états discrets.

De l'analyse des cas a) et b) vient un résultat essentiel : quand les effets d'interférence entre voies "d'autoionisation" des états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$ augmentent, les effets d'interférence entre voies "de photoionisation" à partir d'un état fondamental augmentent aussi.

Remarquons enfin, à titre d'exemple, que si l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$ est couplé à chaque continuum par le même couplage $\bar{V}_1 = \bar{W}_1$ alors on passe du cas a) maximum d'effets d'interférences quand l'état discret $|\bar{\varphi}_2\rangle$ est couplé aux continuums par des couplages tels que $\bar{V}_2 = \bar{W}_2$, au cas b) minimum d'effets d'interférence par un simple changement de signe de l'un des couplages (par exemple $\bar{V}_2 = -\bar{W}_2$).

1.2.2 Profils d'absorption dans un système comportant trois états discrets et deux continuums. Effet Stark de l'atome de rubidium.

Nous illustrons la discussion précédente en reprenant le modèle qui nous a servi à rendre compte du nombre et de la forme des résonances observées dans le spectre de photoionisation du rubidium en champ électrique intense. Ce modèle est discuté au §.II.3.2.3 et schématisé à la Figure II-14. Les états qui apparaissent dans ce modèle sont des états de m_J bien déterminé (par la suite nous n'étudions que le spectre $\sigma^+\sigma^-$ et par conséquent $m_J = 1/2$). Ces états sont les états Stark hydrogénoïdes : ces états sont soit quasi-discrets et caractérisés par les nombres quantiques (n , n_1 , m_ℓ , m_s) avec $m_\ell=0$ et $m_s=1/2$ (état $|\varphi_i^+\rangle$) ou $m_\ell=1$ et $m_s=-1/2$ (état $|\varphi_i^-\rangle$), soit très élargis formant alors un continuum d'états (E , n_1 , m_ℓ , m_s) avec les mêmes valeurs de m_ℓ et m_s . Il y a donc deux continuums ($|\varphi_E^+\rangle$ et $|\varphi_E^-\rangle$) correspondant aux deux polarisations de spin possibles ($m_s = \pm 1/2$) des photoélectrons émis. Le continuum $|\varphi_E^-\rangle$ n'est pas atteint directement par la transition à partir du niveau $5\ ^2P_{3/2}$, $m_\ell=1$, $m_s=1/2$ puisque l'opérateur dipolaire électrique n'agit pas sur les variables

de spin. Nous avons défini dans notre étude précédente les différentes valeurs du couplage des états quasi-discrets (n , n_1 , m_ℓ , m_s) avec le continuum $|\varphi_E^+\rangle$: rappelons en particulier que chaque état $|\varphi_i^-\rangle$ n'est couplé à ce continuum que par l'interaction spin-orbite et que la transition à partir de l'état $5\,^2P_{3/2}$ ne permet pas de peupler ce niveau directement (il correspond à un paramètre de Fano "individuel" $q=0$). Les états $|\varphi_i^+\rangle$ sont couplés au continuum $|\varphi_E^+\rangle$ essentiellement par le terme non coulombien du potentiel central et aussi par l'interaction spin-orbite. L'intensité de l'interaction électrostatique est grande puisque les états $m_\ell=0$ correspondent à des états de moment angulaire $\ell \geqslant 0$ et que les états S ont un caractère non coulombien très prononcé. Inversement les états quasi-discrets $|\varphi_i^+\rangle$ sont couplés au continuum $|\varphi_E^-\rangle$ par le seul couplage spin-orbite : nous considérons par la suite que l'élément de matrice de cette interaction est du même ordre de grandeur que celui qui couple les états quasi-discrets ($|\varphi_i^-\rangle$) avec le continuum $|\varphi_E^+\rangle$. Enfin les états $|\varphi_i^-\rangle$ sont couplés au continuum $|\varphi_E^-\rangle$ surtout par le terme d'interaction coulombienne. Mais les états qui interviennent sont de moment angulaire $\ell \geqslant 1$ (car $m_\ell=1$) et ce sont essentiellement les états P qui donnent une contribution à ce couplage. Néanmoins leur caractère non coulombien est moins important que pour les états S , aussi nous choisissons l'élément de matrice d'interaction de l'état $|\varphi_i^-\rangle$ avec le continuum $|\varphi_E^-\rangle$, plus petit en valeur absolue que celui de l'état $|\varphi_i^+\rangle$ au continuum $|\varphi_E^+\rangle$.

Nous avons considéré les niveaux par groupes de trois, les couplages avec le premier continuum sont notés V_i . Nous avons gardé les mêmes

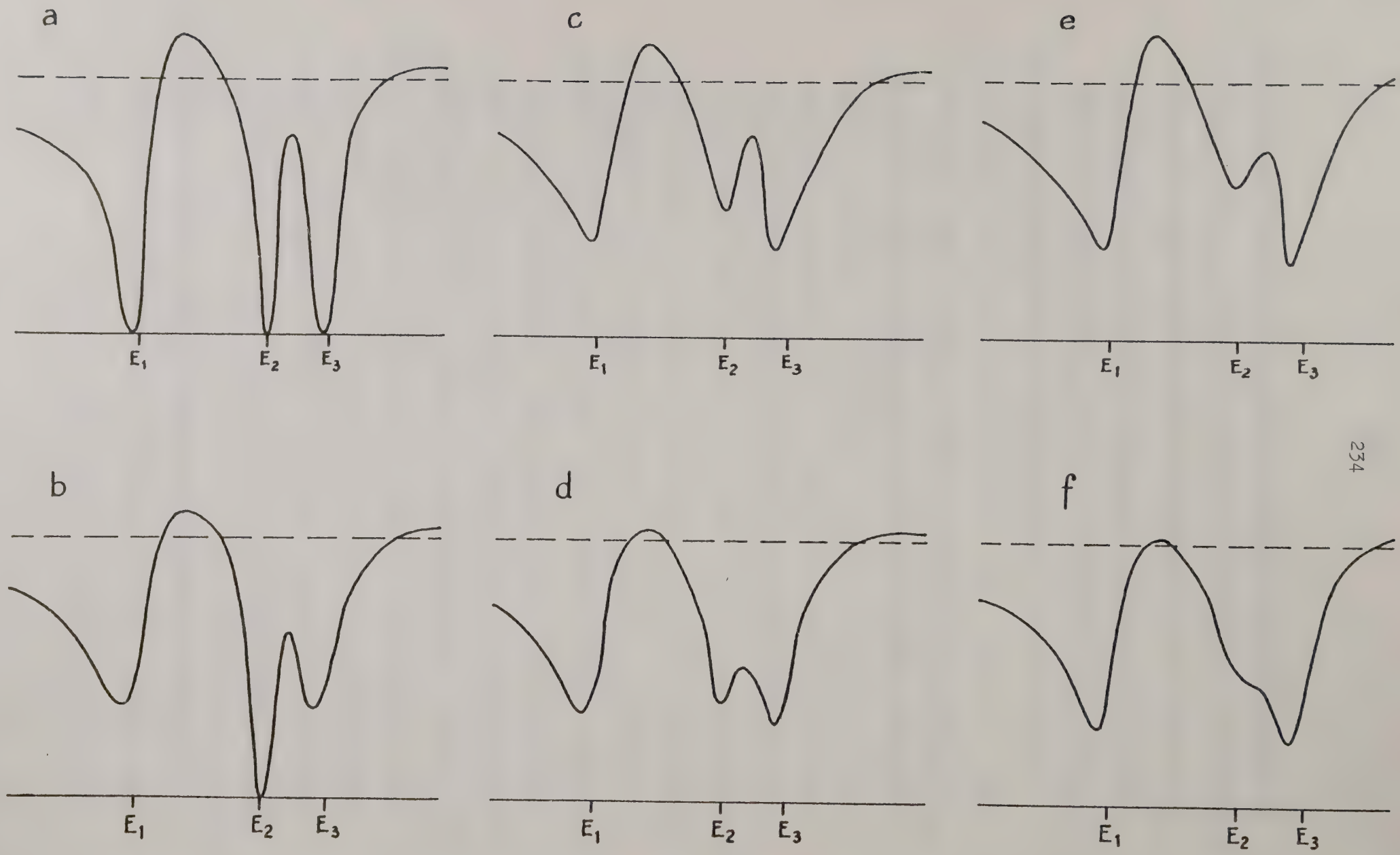


FIGURE III-2 : Spectre d'absorption dans un système comportant trois niveaux discrets couplés à deux continuums

Influence du second continuum qu'on ne peut exciter directement à partir du niveau fondamental (voir Tableau)

valeurs pour les couplages et les paramètres de Fano qu'au Chapitre II (l'échelle d'énergie est arbitraire).

Les états 1 et 3 correspondent aux états quasi-discrets $|\varphi_i^+\rangle$. L'état 2 (central) à un état $|\varphi_i^-\rangle$.

On a pris $E_1 = -10$ $E_2 = 0$ $E_3 = 5$

$q_1 = q_3 = 0{,}318$ $q_2 = 0$

$V_1 = V_3 = 0{,}707$ $V_2 = 0{,}5$.

Les coefficients q_i ne sont pas modifiés par la présence du deuxième continuum car la transition directe ne peut coupler que le continuum $|\Psi_E^+\rangle$ à l'état $|g\rangle$.

On a choisi pour décrire les couplages avec le continuum $|\varphi_E^-\rangle$

$$W_1 = W_3 = V_2 = 0{,}5$$

(il s'agit du terme spin-orbite entre états de m_ℓ différents)

et $|W_2| \leqslant V_1$ ou V_3 .

Un bon ordre de grandeur du couplage W_2 pourrait être $|W_2| \approx 0{,}5$ (courbes 2-c et d). Nous avons cependant étudié plusieurs exemples correspondant à des valeurs de $|W_2|$ différentes et à des signes différents. Le Tableau I reproduit les énergies propres de l'hamiltonien effectif, H_{eff} , dans les différents cas étudiés. Les profils correspondants sont présentés dans la Figure 2.

La Figure 2-a reproduit pour référence le spectre quand le deuxième continuum n'est pas considéré. On note que la résonance $|\varphi_2^-\rangle$ apparaît comme une fenêtre de transmission ($q_2=0$) creusée dans le profil associé aux résonances $|\varphi_1^+\rangle$ et $|\varphi_3^+\rangle$; à cause des faibles valeurs de q_1 et

TABLEAU I

Système comportant trois états discrets couplés à deux continuums.

Valeurs propres de l'hamiltonien effectif.

$E_1 = -10$ $\quad E_2 = 0$ $\quad E_3 = 5$

$V_1 = 0{,}707$ $\quad V_2 = 0{,}5$ $\quad V_3 = 0{,}707$

$q_1 = 0{,}318$ $\quad q_2 = 0$ $\quad q_3 = 0{,}318$

2-a $\quad W_1 = 0 = W_2 = W_3$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}707 - 1{,}553\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0{,}140 - 0{,}8161 i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 4{,}566 - 1{,}557\ i$

2-b $\quad W_1 = 0{,}5 \quad W_2 = 0 \quad W_3 = 0{,}5$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}488 - 2{,}334\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0{,}145 - 0{,}802\ i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 4{,}343 - 2{,}360\ i$

2-c $\quad W_1 = 0{,}5 \quad W_2 = 0{,}5 \quad W_3 = 0{,}5$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}235 - 2{,}255\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0{,}546 - 1{,}849\ i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 3{,}689 - 2{,}178\ i$

2-d $\quad W_1 = 0{,}5 \quad W_2 = -0{,}5 \quad W_3 = 0{,}5$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}609 - 2{,}353\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0{,}012 - 1{,}577\ i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 4{,}597 - 2{,}352\ i$

2-e $\quad W_1 = 0{,}5 \quad W_2 = 0{,}707 \quad W_3 = 0{,}5$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}105 - 2{,}167\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0{,}639 - 3{,}196\ i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 3{,}466 - 1{,}708\ i$

2-f $\quad W_1 = 0{,}5 \quad W_2 = -0{,}707 \quad W_3 = 0{,}5$

$\mathcal{E}_{(1)} = -9{,}620 - 2{,}356\ i \quad \mathcal{E}_{(2)} = 0, \quad - 2{,}356\ i \quad \mathcal{E}_{(3)} = 4{,}620 - 2{,}356\ i$

q_3 , ces deux résonances apparaissent aussi comme des trous. Ils sont à peu près au centre de chacune des lorentziennes qui interviennent dans le facteur $c(E)$ de la densité d'états.

Quand $W_2=0$, cas b (le niveau central n'est pas couplé au deuxième continuum), la position et la largeur du niveau 2 n'ont pratiquement pas changé. Le Tableau I indique un élargissement des niveaux 1 et 3 (dû essentiellement à l'augmentation des "largeurs" individuelles de ces niveaux : $2\pi(V_i^2 + W_i^2)$) et un rapprochement des états extrêmes. La modification essentielle de la densité de force d'oscillateur correspond à l'apparition d'un fond continu au voisinage des minimums des résonances 1 et 3 : ces minimums ne sont plus nuls et sont déplacés de $\frac{W_1^2}{V_1^2 + W_1^2} \approx 0{,}33$. Les résonances extrêmes sont élargies. Néanmoins toutes les résonances sont résolues et gardent le même aspect qu'en 2-a. Les Figures 2-c et 2-d sont tracées pour une valeur $|W_2| = 0{,}5$. Le niveau central s'est beaucoup élargi (du fait de son couplage avec le deuxième continuum). Par rapport au cas précédent $(W_2=0)$ les niveaux extrêmes se rapprochent quand $W_2 > 0$, et au contraire s'éloignent quand $W_2 < 0$. On retrouve ici que les couplages indirects par l'intermédiaire des continuums (termes en $-\frac{i}{2}\Gamma_{23}$ par exemple) tendent à rapprocher les positions des niveaux, alors qu'un couplage direct les éloignerait (cf. Chapitre II, §.1.4.1). Quand $W_2 < 0$ l'effet d'interférence entre "voies d'autoionisation" dû à ce couplage indirect est faible : le niveau central reprend sa position $\delta_2 \approx 0$ et sa largeur est quasiment la largeur "individuelle" de ce niveau. Dans le cas où

$W_2 > 0$ les niveaux couplés correspondent à des résonances qui semblent se recouvrir davantage que dans le cas $W_2 < 0$. Néanmoins si on considère les niveaux deux à deux (niveaux 2 et 3, ou 1 et 2) les effets d'interférence entre "voies de photoionisation" sont plus importants quand $W_2 > 0$, que dans le cas où $W_2 < 0$. Aussi les densités de force d'oscillateur font-elles apparaître trois résonances plus marquées dans le cas 2-c (où $W_2 > 0$) que dans le cas 2-d ($W_2 < 0$). Ces résonances apparaissent toujours comme des trous d'absorption.

Les courbes 2-e et 2-f sont tracées pour $|W_2| = 0{,}707$. Les effets notés ci-dessus sont encore plus marqués. Le cas 2-f ($W_2 < 0$) correspond au minimum d'effets d'interférences entre "voies d'autoionisation" puisque dans ce cas $\Gamma_{23} = \Gamma_{13} = 0$: les niveaux couplés ont alors tous la même largeur (égale à la largeur individuelle de chaque niveau). Cependant l'écart entre les niveaux reste égal ou supérieur à la demi somme des largeurs des niveaux pris deux à deux. Ce n'est plus le cas quand $W_2 > 0$ (Fig. 2-e) : alors les effets d'interférence entre "voies d'autoionisation" sont maximum : la largeur du niveau central augmente considérablement : elle devient supérieure à celle des autres niveaux ; de plus les niveaux extrêmes (1 et 3) et les niveaux (2 et 3) entre lesquels l'effet d'interférence est maximum se rapprochent. Néanmoins, ici encore, les effets d'interférence entre les "voies de photoionisation" sont plus importants que dans le cas précédent : la résonance centrale continue d'apparaître de façon peu marquée et à une hauteur $\sim \dfrac{W_2^2}{W_2^2 + V_2^2}$. Au contraire, quand $W_2 < 0$ (2-f) les effets d'interférence sont faibles : la résonance centrale disparaît presque complètement.

De façon générale les effets d'interférence entre les "voies d'autoionisation" se traduisent par des modifications des largeurs. Les effets d'interférence entre "voies de photoionisation" se superposent aux précédents . Lorsque l'intensité des couplages du niveau central n'est pas trop importante (Figs. 2-c et d) les résonances continuent à apparaître comme des trous d'absorption (q est faible ou nul). Elles apparaissent moins marquées que dans le cas où on ne considère pas le second continuum $|\varphi_E^-\rangle$ (Fig. II-15-a) car elles se superposent à un fond continu, mais leur nombre et leur forme approximative n'a pas beaucoup changé.

1.3 Rapports de branchement.

Quand la transition à partir de l'état fondamental $|g\rangle$ est d'intensité faible, on peut calculer pour chacun des continuums non perturbés une probabilité par unité de temps de laisser le système dans un état d'énergie E de ce continuum. Chacun de ces taux de probabilité est proportionnel au carré du module de l'élément de matrice $|\langle g|D|\Psi_E^\alpha)|^2$ où $|\Psi_E^\alpha)$ représente l'état propre du système total correspondant à une onde sortante dans la voie α (§.1.1.2.b). Dans un système décrit par N états discrets couplés à deux continuums on définit le rapport de branchement comme le rapport des taux de probabilité par unité de temps correspondant à chacune des voies possibles :

$$\rho_{2/1}(E) = \frac{|\langle g|D|\Psi_E^2)|^2}{|\langle g|D|\Psi_E^1)|^2} \quad . \tag{39}$$

Si, comme c'est le cas dans l'exemple de la photoionisation du rubidium en champ électrique intense, les deux continuums correspondent à deux

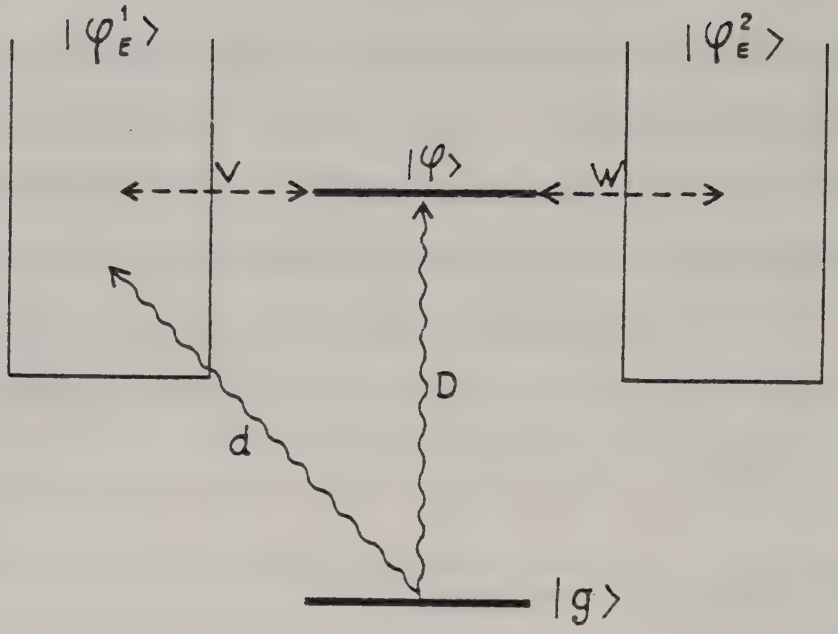


FIGURE III-3

Rapport de branchement pour un système comportant un état discret et deux continuums.

états de m_s différents, ce rapport de branchement est lié au taux de polarisation de spin des photoélectrons émis et varie avec leur énergie.

1.3.1 Un état discret couplé à deux continuums.

Considérons tout d'abord l'exemple d'un état discret $|\varphi\rangle$ couplé à deux continuums $|\varphi_E^1\rangle$ et $|\varphi_E^2\rangle$ par les couplages $\langle\varphi|V|\varphi_E^1\rangle = V$ et $\langle\varphi|V|\varphi_E^2\rangle = W$. Le système est excité faiblement à partir d'un état fondamental $|g\rangle$: on suppose que l'élément de matrice de l'opérateur transition entre cet état et le deuxième continuum est nul : $\langle g|D|\varphi_E^2\rangle = 0$. On note la transition vers l'état discret $\langle g|D|\varphi\rangle = D$ et la transition vers le premier continuum $\langle g|D|\varphi_E^1\rangle = d$ (Figure 3).

A partir de la matrice de réaction $K(E) = \begin{pmatrix} \frac{V^2}{E-E_\varphi} & \frac{VW}{E-E_\varphi} \\ \frac{VW}{E-E_\varphi} & \frac{W^2}{E-E_\varphi} \end{pmatrix}$

décrivant le couplage indirect des deux continuums par l'intermédiaire de l'état discret $|\varphi\rangle$, on peut calculer les états propres du système perturbé (§.1.2.1) .

Le premier état décrit une onde sortante dans la voie 1

$$|\Psi_E^1) = \frac{V}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\Phi\rangle + \frac{(E-E_\varphi)-i\pi W^2}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{i\pi VW}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\varphi_E^2\rangle$$

avec $\quad \mathcal{E}_\varphi = E_\varphi - i\pi(V^2+W^2)$

et $\quad |\Phi\rangle = |\varphi\rangle + PP\int \frac{V}{E-E'}\,|\varphi_{E'}^1\rangle\,dE' + PP\int \frac{W}{E-E'}\,|\varphi_{E'}^2\rangle\,dE'$

(par la suite on néglige les effets de déplacement liés aux parties principales).

Le second état correspond à une onde sortante dans la voie 2

$$|\Psi_E^2) = \frac{W}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\Phi\rangle + \frac{i\pi VW}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\varphi_E^1\rangle + \frac{(E-E_\varphi)-i\pi V^2}{E-\mathcal{E}_\varphi^*}\,|\varphi_E^2\rangle \quad .$$

Par conséquent avec les hypothèses faites on peut calculer le rapport de branchement

$$\rho_{2/1}(E) = \frac{(W.D)^2+(\pi\, V\, W\, d)^2}{(d(E-E_\varphi)+DV)^2+(\pi\, W^2\, d)^2} \qquad (40a)$$

ou encore si on définit le paramètre de Fano q correspondant à l'état discret $|\varphi\rangle$ en présence du continuum $|\varphi_E^1\rangle$ seul, $q = \frac{D}{\pi\, d\, V}$

$$\rho_{2/1}(E) = \frac{\pi^2 V^2 W^2 (q^2+1)}{(E-E_\varphi+\pi V^2 q)^2+\pi^2 W^4} \quad . \qquad (40b)$$

Le rapport de branchement est donc représenté par une lorentzienne dont le centre est déplacé en $E_\varphi - \pi V^2 q$ et dont la largeur est liée au seul couplage avec le deuxième continuum $2\pi W^2$. Le pic de ce rapport de branchement apparaît à l'emplacement du minimum de Fano du spectre obtenu quand on excite le système réduit à l'état discret $|\varphi\rangle$ et un seul continuum $|\varphi_E^1\rangle$.

C'est ce dernier système que l'on considère dans un modèle approché ne tenant pas compte du continuum $|\varphi_E^2\rangle$: le profil de Fano associé est centré en E_φ , de largeur $2\pi V^2$ et de paramètre q . La présence du continuum $|\varphi_E^2\rangle$ modifie la section efficace partielle associée à la voie 1. La largeur de la structure augmente et prend la valeur $\Gamma = 2\pi (V^2+W^2)$. Le profil est la somme d'une lorentzienne [centrée en E_φ de largeur Γ et de hauteur $\frac{W^4}{(V^2+W^2)^2}\, d^2$] et d'un profil de Fano

centré en E_φ , de même largeur Γ , de paramètre $Q = q\,\frac{V^2}{V^2+W^2}$ et de hauteur $\left(\frac{q^2\,V^4}{(V^2+W^2)^2} + 1\right) d^2$.

L'ionisation vers le continuum 2 se fait toujours de façon indirecte par l'intermédiaire du niveau $|\varphi\rangle$ (puisque ce continuum n'est pas excité directement à partir du niveau fondamental). L'absence d'interférence dans l'ionisation vers le continuum 2, se traduit par le fait que la section efficace partielle $|\langle g|D|\Psi_E^2)|^2$ présente un profil lorentzien symétrique de largeur Γ , centré en E_φ et de hauteur $\frac{V^2W^2\,(q^2+1)}{(V^2+W^2)^2}\,d^2$. L'état discret $|\varphi\rangle$ est excité à partir du niveau fondamental $|g\rangle$ soit directement, soit par l'intermédiaire des états du continuum $|\varphi_E^1\rangle$. Le taux d'ionisation de l'état $|\varphi\rangle$ vers le 2ème continuum est proportionnel à W^2 . Le taux d'excitation de l'état $|\varphi\rangle$ est égal au module carré de l'élément de matrice du couplage effectif liant les états $|g\rangle$ et $|\varphi\rangle$ et tenant compte des deux voies d'excitation possibles : excitation directe $|g\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$ et excitation par l'intermédiaire du continuum $|g\rangle \rightarrow |\varphi_E^1\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$. Il s'agit de l'élément de matrice non diagonal de l'hamiltonien effectif associé au système à deux niveaux discrets $|g\rangle$ et $|\varphi\rangle$ et égal à $D - i\pi d\,V$. Ce taux d'excitation est parfois appelé "fréquence de Rabi effective" de la transition $|g\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$ [32]. Le numérateur de l'expression (40a) du rapport de branchement $W^2.(D^2 + \pi^2 d^2 V^2)$ représente bien le taux d'ionisation vers le second continuum par l'intermédiaire de l'état discret $|\varphi\rangle$. Le dénominateur de ce même rapport de branchement peut s'écrire sous la forme du module carré de l'expression $d(E - E_\varphi + i\pi W^2) + DV$; ceci

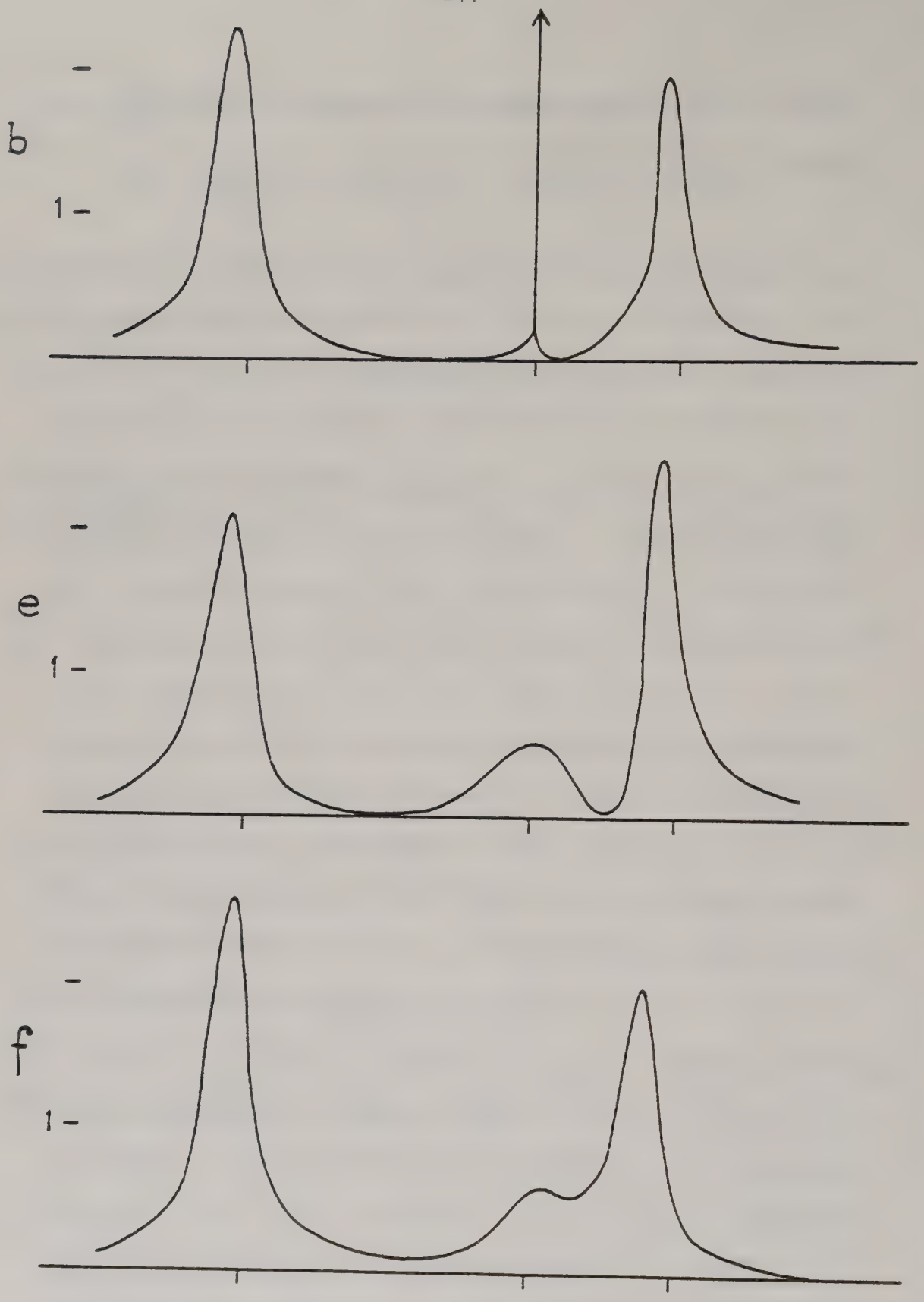


FIGURE III-4 : Rapport de branchement $\rho_{2/1}$

Système à trois niveaux discrets couplés à deux continuums ; le second continuum ne peut être excité directement.

traduit l'effet d'interférence associé aux deux voies possibles : la transition directe $|g\rangle \rightarrow |\varphi_E^1\rangle$ et la transition indirecte $|g\rangle \rightarrow |\varphi\rangle \rightarrow |\varphi_E^1\rangle$ par l'intermédiaire de l'état $|\varphi\rangle$. Cet effet d'interférence est "dilué" car l'état intermédiaire n'est pas exactement l'état discret $|\varphi\rangle$, mais le continuum de largeur $2\pi W^2$ formé par l'état $|\varphi\rangle$ "élargi" par la présence du deuxième continuum $|\varphi_E^2\rangle$.

Quand la transition ne couple pas directement l'état fondamental à l'état $|\varphi\rangle$, $q=0$: il n'y a plus d'effet d'interférence dans l'ionisation vers l'un ou l'autre des continuums. La probabilité de transition vers l'état $|\Psi_E^1)$ est représentée par un trou d'absorption de profil lorentzien centré en E_φ de largeur $\pi (V^2+W^2)$ et de minimum non nul $(\frac{W^2 d}{V^2+W^2})^2$. La probabilité de transition vers $|\Psi_E^2)$ a la forme d'une lorentzienne centrée en E_φ . Le rapport de branchement $\rho_{2/1}(E)$ est également centré en E_φ . On peut remarquer que c'est pour cette énergie E_φ que le couplage indirect entre les deux continuums représenté par la matrice K est maximal. Quand q est infiniment grand, on ne peut atteindre l'un ou l'autre des continuums que par l'intermédiaire de l'état $|\varphi\rangle$; les deux continuums se comportent donc de la même façon. Le rapport de branchement est constant en énergie : les populations des deux continuums sont proportionnelles.

1.3.2 Cas général.

On peut étendre cette discussion au cas où plusieurs niveaux discrets sont en interaction : si les niveaux couplés (états propres de l'hamiltonien effectif) sont bien séparés, localement le rapport de

branchement aura la forme décrite ci-dessus : c'est le cas pour les Figures 4-b, e et f pour l'énergie $E_1 \approx -10$ (les positions des niveaux et leurs couplages correspondent respectivement aux positions et couplages des niveaux dans les courbes 2-b, e et f) ou même $E_3 \approx +5$. Quand les niveaux couplés sont très proches les phénomènes d'interférence sont prépondérants : les courbes 4-e et 4-f tracées pour $W_2 > 0$ (maximum d'interférence) et $W_2 < 0$ (minimum d'interférence) montrent les modifications des rapports de branchement au voisinage de la deuxième résonance $E_2 \sim 0$.

Dans l'expérience de photoionisation du rubidium en champ électrique intense, le rapport de branchement est lié au taux de polarisation de spin des photoélectrons émis (rapport du nombre d'électrons dont la projection de moment magnétique de spin $m_s = -1/2$ au nombre d'électrons $m_s = +1/2$). Ce rapport reste toujours inférieur à 2 . Il est maximal au voisinage des états discrets. Le cas de la Figure 4-b au voisinage de E_2 est à considérer à part : dans ce cas le rapport de branchement devient infini : tous les électrons ont la polarisation $-1/2$ pour $E = \bar{E}_2$, mais ceci n'est pas d'un grand intérêt pratique car, alors, si la densité de force d'oscillateur partielle vers le continuum 1 est nulle, la densité de force d'oscillateur partielle vers le continuum 2 est très faible.

1.4 Phénomènes de stabilisation.

1.4.1 Modèle étudié.

Quand au moins deux états discrets interagissent avec un même continuum, on a pu mettre en évidence des phénomènes d'interférence entre les "voies d'autoionisation" qui, lorsqu'ils sont totalement destructifs, aboutissent à la stabilisation d'un état : cet état est découplé du continuum et est alors discret. Quelles sont les modifications que l'on peut attendre quand deux états discrets, états propres de l'hamiltonien H_0 , sont couplés à deux continuums différents ?

On peut étudier ainsi le couplage par un rayonnement laser intense de deux états autoionisés interagissant avec des continuums atomiques différents [32] ou encore l'interaction d'un état autoionisé avec un état discret en champ électromagnétique intense quand on tient compte de la fluorescence, c'est-à-dire de l'émission spontanée à partir de l'état autoionisé [34, 36]. Il y a toujours un couplage entre les différents continuums ; nous le considérons dans cette partie comme faible et donc négligeable (nous indiquerons dans la partie 2 de ce chapitre comment on peut tenir compte de cette interaction).

Nous considérons donc un modèle très général où deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont couplés à deux continuums $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ par les couplages :

$$V_1(\varepsilon) = \langle\varphi_1|V|\varphi_\varepsilon^1\rangle$$
$$V_2(\varepsilon) = \langle\varphi_2|V|\varphi_\varepsilon^1\rangle$$
$$W_1(\varepsilon) = \langle\varphi_1|V|\varphi_\varepsilon^2\rangle$$
$$W_2(\varepsilon) = \langle\varphi_2|V|\varphi_\varepsilon^2\rangle \quad .$$

Ce modèle est présenté sur la Figure 5-a.

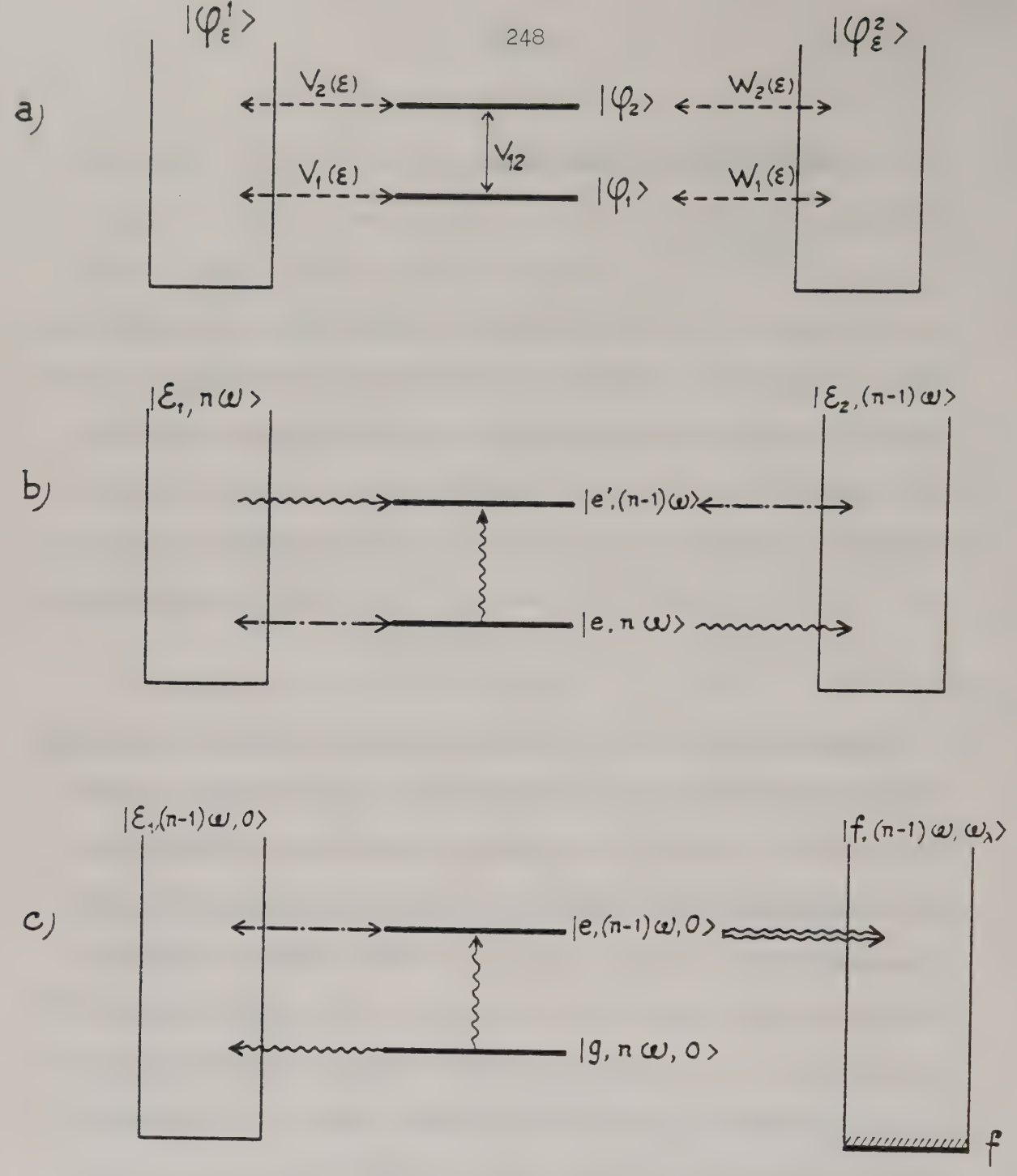


FIGURE III-5

Système comportant deux états discrets couplés à deux continuums

a) Schéma général

b) Couplage de deux états autoionisés e et e' par un rayonnement laser intense

c) Autoionisation et fluorescence pour un état discret e couplé à un autre état discret g par un rayonnement laser intense

-·-·- interaction électrostatique

~~~> rayonnement laser

~~~> fluorescence

Dans le premier exemple (Fig. 5-b), $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont deux états autoionisés, de parité différente, couplés par un champ intense de fréquence $\omega/2\pi$. Les états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ sont les états propres de l'hamiltonien H_A (atomique) + H_F (champ libre) :

$$|\varphi_1\rangle = |e,n\omega\rangle \qquad |\varphi_2\rangle = |e',(n-1)\omega\rangle$$

où $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ sont deux états autoionisés de l'atome, n le nombre de photons dans le mode du champ supposé unique.

$$|\varphi^1_\varepsilon\rangle = |\varepsilon_1,n\omega\rangle \quad \text{et} \quad |\varphi^2_\varepsilon\rangle = |\varepsilon_2,(n-1)\omega\rangle$$

sont les continuums couplés aux deux états précédents.

Les couplages $V_1(\varepsilon)$ et $W_2(\varepsilon)$ sont des interactions coulombiennes internes à l'atome et responsables de l'autoionisation des états $|e\rangle$ et $|e'\rangle$. L'élément de matrice $W_1(\varepsilon)$ est l'élément de matrice de l'interaction atome + champ qui correspond à la photoionisation (à un photon) de l'état $|e\rangle$: il est proportionnel à la racine carrée de l'intensité du champ électromagnétique et à l'élément de matrice dipolaire $\langle e|D|\varepsilon_2\rangle$. Il en est de même pour $V_2(\varepsilon)$ qui est l'élément de matrice de l'interaction de l'état atomique $|e'\rangle$ avec le continuum d'états $|\varepsilon_1\rangle$ par recombinaison radiative stimulée à un photon. V_{12} désigne le couplage par le champ électromagnétique entre les deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. V_{12} est proportionnel à $\sqrt{I}$ et à l'élément de matrice $\langle e|D|e'\rangle$

Dans le deuxième exemple (Fig. 5-c) l'écart $|\varphi_2\rangle$ est aussi état propre de $H_A + H_F$, $|\varphi_2\rangle = |e,(n-1)\omega,0\rangle$ où 0 indique que les autres modes de champ électromagnétique sont vides. De même le continuum

$|\varphi_\varepsilon^1\rangle = |\varepsilon_1,(n-1)\omega,0\rangle$ est un continuum "atomique". Le couplage $V_2(\varepsilon)$ est responsable de l'autoionisation de l'état $|e\rangle$. L'état $|\varphi_1\rangle$ est un état discret de l'atome $|\varphi_1\rangle = |g,n\omega,0\rangle$ qui est couplé au continuum $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ par l'interaction H_{AF} (photoionisation), donc $V_1(\varepsilon)$ est proportionnel à $\sqrt{I}$ et à l'élément de matrice $\langle g|D|\varepsilon_1\rangle$. Le continuum $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ est le continuum de "fluorescence" associé à l'état excité $|\varphi_\varepsilon^2\rangle = |f,(n-1)\omega,\omega_\lambda\rangle$ où ω_λ représente un photon dans un état d'énergie $\hbar\omega_\lambda = \varepsilon$, de nombre d'onde et de polarisation quelconque. $W_2(\varepsilon)$ couple l'état $|\varphi_2\rangle$ à l'état $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ par l'interaction H_{AF} mais indépendamment de l'intensité du champ laser de fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$: $2\pi|W_2(\varepsilon)|^2$ est la largeur naturelle de l'état $|e\rangle$. On a supposé que l'état $|f\rangle$ et l'état $|g\rangle$ sont différents. L'état $|g\rangle$ n'est pas couplé au continuum de fluorescence $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$: $W_1(\varepsilon) = 0$. Les deux états discrets $|g\rangle$ et $|e\rangle$ sont couplés par le rayonnement laser ; V_{12} est donc proportionnel à $\sqrt{I}$ et à $\langle g|D|e\rangle$.

On peut, dans le cadre du modèle très général et schématisé sur la Figure 5-a, calculer quelle sera l'évolution des populations des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ si on suppose par exemple qu'à l'instant initial le système est dans l'état $|\varphi_1\rangle$. On peut en déduire le "spectre d'énergie des photoélectrons" $J_{i\infty}(E)$ en régime stationnaire $(t \to +\infty)$ dans chacun des continuums. Ce spectre est soit celui des photoélectrons (continuum $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ dans les deux exemples), soit celui des photons de fluorescence (continuum $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ dans le deuxième exemple).

1.4.2 Evolution des populations.

L'hamiltonien effectif correspondant au système des deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ couplés, est calculé suivant la méthode du §.1.1.3.a

$$\begin{bmatrix} E_1 - \frac{i}{2}\Gamma_{11} & V_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12} \\ V_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12} & E_2 - \frac{i}{2}\Gamma_{22} \end{bmatrix}$$

avec $\Gamma_{ij} = 2\pi\,(V_i.V_j + W_i.W_j)$; on a inclus les effets de déplacements dans E_1 , E_2 et V_{12} .

On peut calculer l'opérateur évolution du système $U(t)$ en prenant la transformée de Fourier de l'opérateur résolvante

$$G(z) = \frac{1}{z - H_{eff}} \quad .$$

Les valeurs propres de l'hamiltonien effectif sont notées :

$$E_\pm = \frac{1}{2}\left[E_1 + E_2 - \frac{i}{2}(\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) \pm \left\{\left[E_1 - E_2 - \frac{i}{2}(\Gamma_{11} - \Gamma_{22})\right]^2 + 4\left(V_{12} - i\,\frac{\Gamma_{12}}{2}\right)^2\right\}^{1/2}\right] .$$

On obtient alors en faisant les hypothèses habituelles (Chap. I et II)

$$\langle\varphi_1|U(t)|\varphi_1\rangle = \frac{1}{(E_+ - E_-)} \times \left[(E_+ - E_2 + \frac{i}{2}\Gamma_{22})\, e^{-iE_+ t} - (E_- - E_2 + \frac{i}{2}\Gamma_{22})\, e^{-iE_- t}\right]$$

$$\langle\varphi_2|U(t)|\varphi_1\rangle = \frac{(V_{12} - \frac{i}{2}\Gamma_{12})}{(E_+ - E_-)}\,(e^{-iE_+ t} - e^{-iE_- t}) \quad . \qquad (41)$$

Les populations des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ évoluent donc avec les temps caractéristiques $1/\Gamma_+$ et $1/\Gamma_-$ et présentent en général des oscillations

de Rabi à la fréquence $(\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-)/\hbar$. Les relations (41) sont valables si aucune des valeurs propres de l'hamiltonien effectif n'est réelle. Nous avons vu au Chapitre II qu'il était possible qu'il en soit ainsi : la condition de stabilisation (§.II.2.1, Eq. 1a) traduit qu'il existe une superposition cohérente des deux états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ (en l'occurrence l'état de Fano $|\bar{\varphi}_2\rangle$) telle que son couplage avec le continuum soit nul.

Quand deux continuums sont présents, cette superposition cohérente des états $|\varphi_1\rangle$ et $\langle\varphi_2\rangle$, $|\Phi\rangle = \cos\theta\,|\varphi_1\rangle + \sin\theta\,|\varphi_2\rangle$, est couplée au continuum $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ par

$$V = \cos\theta\, V_1(\varepsilon) + \sin\theta\, V_2(\varepsilon)$$

et au continuum $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ par

$$W = \cos\theta\, W_1(\varepsilon) + \sin\theta\, W_2(\varepsilon) \quad .$$

La condition $V = 0 = W$ qui exprime la <u>stabilisation de l'état $|\Phi\rangle$ ne peut être vérifiée que si</u>

$$\boxed{V_1 W_2 - V_2 W_1 = 0}$$

c'est-à-dire (§.1.2.1) à condition que les couplages vérifient

$$\boxed{\Gamma_{12}^2 = \Gamma_{11} \cdot \Gamma_{22}} \quad .$$

<u>Il ne peut y avoir stabilisation d'un état que lorsque les interférences entre voies de couplage avec les continuums</u> (voies d'"autoionisation") <u>sont maximales</u> (dans ce cas, on a vu au §.1.2.1 que l'on pouvait combiner les états des continuums de sorte que tous les états discrets soient couplés seulement à un seul et même continuum). Dans tous les autres

cas la destruction partielle des interférences dues à la présence de plusieurs continuums amène la disparition du phénomène de stabilisation.

Si on passe dans la base prédiagonalisée de Fano, c'est-à-dire dans la base qui diagonalise la partie réelle de l'hamiltonien effectif, celui-ci s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \bar{E}_1 - \frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{11} & -\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{12} \\ -\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{12} & \bar{E}_2 - \frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{22} \end{bmatrix} .$$

On peut facilement montrer que

$$\bar{\Gamma}_{12} = \frac{V_{12}}{\Omega}(\Gamma_{22} - \Gamma_{11}) + \frac{\Gamma_{12}}{\Omega}(E_1 - E_2)$$

avec $\Omega = \sqrt{4V_{12}^2 + (E_1 - E_2)^2}$.

La condition $\bar{\Gamma}_{12} = 0$ peut être écrite sous la forme

$$(E_1 - E_2)\,\Gamma_{12} = V_{12}\,(\Gamma_{11} - \Gamma_{22}) \qquad (42)$$

qui a la même forme que la condition de stabilisation (§.II.2.1, Eq.1a) pour deux états couplés à un même continuum. Mais, sauf dans le cas où les interférences sont maximales $(\Gamma_{12}^2 = \Gamma_{11}\cdot\Gamma_{22})$, cette condition n'implique pas une stabilisation, mais seulement que les états couplés ont pour largeur :

$$\Gamma_+ = \bar{\Gamma}_{11} \quad ; \quad \Gamma_- = \bar{\Gamma}_{22}$$
$$\text{et} \quad \Gamma_\pm = \frac{1}{2}(\Gamma_{11} + \Gamma_{22}) \pm \frac{1}{2}\left((\Gamma_{11} - \Gamma_{22})^2 + 4\Gamma_{12}^2\right)^{1/2} . \qquad (43)$$

Dans le cas où une des deux "largeurs" initiales est très petite devant l'autre ($\Gamma_{22} \ll \Gamma_{11}$) alors la relation (42) traduit un phénomène de "stabilisation" au moins relative (c'est-à-dire une augmentation de la stabilité) : la largeur d'un niveau couplé est au plus égale à Γ_{22}

(quand $\Gamma_{12}^2 = 0$), et la désexcitation des niveaux 1 et 2 se fait essentiellement pendant un temps très long de l'ordre de $\frac{1}{\Gamma_-}$. Dans le cas du premier exemple (Fig. 5-b) où le système met en présence deux états autoionisés, on pourra définir une probabilité d'ionisation par unité de temps (vers l'un ou l'autre des continuums sans distinction) par la constante Γ_- (pour des temps $t >> \frac{1}{\Gamma_+}$).

Dans le cas général ceci n'est pas possible : en particulier quand Γ_{11} et Γ_{22} sont du même ordre de grandeur, la relation (42) ne traduit pas du tout une condition de stabilisation, même relative.

On peut dire en conclusion que la présence d'un deuxième continuum détruit en partie ou totalement les effets d'interférence entre "voies d'autoionisation" responsables de l'apparition d'un état stable.

1.4.3 "Spectre de photoélectrons" observé dans le continuum $|\varphi_E^1\rangle$.

1.4.3.a Méthode de la résolvante.

On peut calculer par la méthode de la résolvante quelle est la population à l'instant t d'un état d'énergie E d'un continuum (par exemple $|\varphi_E^1\rangle$)

$$\langle\varphi_E^1|U(t)|\varphi_1\rangle = \frac{V_1\,(E-E_2+\frac{i}{2}\Gamma_{22}) + (V_{12}-\frac{i}{2}\Gamma_{12})\,V_2}{(E-E_+)(E-E_-)}\,e^{-iEt}$$

$$+\frac{V_1\,(E_+-E_2+\frac{i}{2}\Gamma_{22}) + (V_{12}-\frac{i}{2}\Gamma_{12})\,V_2}{(E_+-E)(E_+-E_-)}\,e^{-iE_+t}$$

$$+\frac{V_1\,(E_--E_2+\frac{i}{2}\Gamma_{22}) + (V_{12}-\frac{i}{2}\Gamma_{12})\,V_2}{(E_--E)(E_--E_+)}\,e^{-iE_-t}\quad .$$

La population du continuum présente donc toujours des oscillations de Rabi. Si $\mathrm{Im}\ \Gamma_{\pm} \neq 0$ quand $t \to +\infty$, la population du continuum devient stationnaire : ceci traduit le caractère irréversible du processus d'excitation d'un continuum et nous permet de définir un "spectre de photoélectrons" (§.II.1.3.2). On a en effet, en ne gardant dans l'expression précédente que les termes de la première ligne, les autres s'annulant :

$$J_{1\infty}(E) = \lim_{t \to +\infty} |\langle \varphi_E^1 | U(t) | \varphi_1 \rangle|^2 \qquad (44)$$

$$= \frac{[V_1 (E - E_2) + V_{12} \cdot V_2]^2 + \frac{1}{4} [V_1 \Gamma_{22} - V_2 \Gamma_{12}]^2}{|E - E_+|^2 \, |E - E_-|^2} .$$

L'expression de ce spectre de "photoélectrons" diffère de celle trouvée au Chapitre II quand un seul continuum était présent par le terme $\frac{1}{4} (V_1 \Gamma_{22} - V_2 \Gamma_{12})^2 = \frac{W_2^2}{4} (\Gamma_{11} \cdot \Gamma_{22} - \Gamma_{12}^2)$ au numérateur. Quand les effets d'interférence ne sont pas maximaux ($\Gamma_{12}^2 \neq \Gamma_{11} \cdot \Gamma_{22}$) il n'y a plus de minimum nul (à $E_2 - \frac{V_{12} \cdot V_2}{V_1}$) dans le spectre de $J_{1\infty}(E)$. La présence du continuum fait en général disparaître les interférences totalement destructives entre les voies d'ionisation $|\varphi_1\rangle \to |\varphi_E^1\rangle$ et $|\varphi_1\rangle \to |\varphi_2\rangle \to |\varphi_E^1\rangle$ à cause de la présence de tous les autres chemins $|\varphi_1\rangle \to |\varphi_{E'}^2\rangle \to |\varphi_2\rangle \to |\varphi_E^1\rangle$.

La forme de la courbe $J_{1\infty}(E)$ dépend essentiellement du terme du dénominateur, c'est-à-dire de la densité d'états $c(E)$. Suivant que les niveaux couplés + et - sont ou non séparés (leur écart $\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_-$ est supérieur, du même ordre de grandeur ou plus faible que $\frac{\Gamma_{11} + \Gamma_{22}}{2}$) , $J_{1\infty}$ se présente sous la forme de deux ou d'une résonance.

1.4.3.b Méthode de Fano.

On peut retrouver l'expression de ces spectres par la méthode de Fano : en effet si $|\Psi(t)\rangle\rangle$ décrit l'état du système à l'instant t, quand le système a été préparé à $t=0$ dans l'état $|\varphi_1\rangle$, la population de l'état $|\varphi_E^1\rangle$ à l'instant t est le carré de l'élément de matrice suivant :

$$\langle\langle\varphi_E^1|\Psi(t)\rangle\rangle = \sum_\lambda \int \langle\langle\varphi_E^1|\Psi_{E'}^\lambda\rangle) \, a_1^\lambda(E') \, e^{-iE't} \, dE' \qquad (45)$$

où $|\Psi_{E'}^\lambda\rangle)$ désigne les états propres de l'hamiltonien total H (Eq.2)

$$|\Psi_{E'}^\lambda\rangle) = \sum_i a_i^\lambda(E') \, |\varphi_i\rangle + \sum_\alpha c_{E'}^{\alpha\lambda} \, |\varphi_{E'}^\alpha\rangle + \sum_\beta c_{E'}^{\beta\lambda} \, PP \int \frac{d\varepsilon}{E'-\varepsilon} \langle\alpha\varepsilon|K|\beta E'\rangle \, |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$$

et donc en remplaçant dans l'expression (45)

$$\langle\langle\varphi_E^1|\Psi_{E'}^\lambda\rangle) = c_E^{1\lambda} \, \delta(E-E') + \sum_\beta c_{E'}^{\beta\lambda} \, PP \, \frac{\langle 1E|K|\beta E'\rangle}{E'-E}$$

on obtient

$$\langle\langle\varphi_E^1|\Psi(t)\rangle\rangle = \sum_\lambda c_E^{1\lambda} \, a_1^\lambda(E) \, e^{-iEt} + \sum_{\lambda\beta} PP \int c_{E'}^{\beta\lambda} \, \frac{\langle 1E|K|\beta E'\rangle}{E'-E} \, a_1^\lambda(E') \, e^{-iE't} \, dE'$$

en procédant comme au Chapitre I (§.3.2.3) pour des temps $t \to +\infty$

$$\langle\langle\varphi_E^1|\Psi(t)\rangle\rangle \underset{t\to+\infty}{\sim} \sum_\lambda a_1^\lambda(E) \, e^{-iEt} \, (c_E^{1\lambda} - i\pi \sum_\beta c_E^{\beta\lambda} \langle 1E|K|\beta E\rangle)$$

ou encore, en utilisant la définition du "déphasage" dans la voie 1 (Eq. 11) $-\pi \sum_\beta c_E^{\beta\lambda} \langle 1E|K|\beta E\rangle = \operatorname{tg} \delta_1^\lambda(E) \, c_E^{1\lambda}$, la relation (45) devient à $t \to +\infty$:

$$\langle\langle\varphi_E^1|\Psi(t)\rangle\rangle \sim \sum_\lambda a_1^\lambda(E) \, e^{-iEt} \, c_E^{1\lambda} \, (1 + i \operatorname{tg} \delta_1^\lambda(E)) \quad .$$

L'expression (45) est valable quelle que soit la condition choisie pour normaliser les fonctions d'onde $|\Psi_E^\lambda)$. En particulier on peut choisir la condition d'"onde sortante" définie au Chapitre I :

$$\text{tg } \delta_\alpha^\lambda(E) = i \quad \text{pour} \quad \lambda \neq \alpha \quad \text{et}$$

$$c_E^{\lambda\lambda}(1 + i \text{ tg } \delta_\lambda^\lambda(E)) = 1 \quad \text{pour} \quad \lambda = \alpha \ .$$

Alors $\langle\langle \varphi_E^1 | \Psi(t) \rangle\rangle = a_1^{\lambda=1}(E)\, e^{-iEt}$ quand $t \to +\infty$.

Le "spectre de photoélectrons" $J_{1\infty}(E)$ peut s'écrire sous la forme simple

$$\boxed{J_{1\infty}(E) = |a_1^{\lambda=1}(E)|^2} \qquad (46)$$

Cette relation généralise la relation (Eq. II-1-16 et II-1-21).

On aurait pu utiliser la relation (46) pour définir les coefficients $a_i^\lambda(E)$ de l'état de Fano $|\Psi_E^\lambda)$: "leur carré représente le spectre d'énergie du continuum λ quand le système a été préparé dans l'état i". Ceci aurait permis de définir la condition de normalisation dite d'"onde sortante" indépendamment de la forme explicite des fonctions d'onde à r grand. Cette définition est particulièrement bien adaptée au cas où le "spectre de photoélectrons" est en réalité un spectre de photons, car alors il n'est plus possible de décrire la fonction d'onde correspondant à un état discret de l'atome plus un photon, par une combinaison linéaire d'ondes entrante et sortante.

On peut montrer en passant par la "base intermédiaire" de Fano (états $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$), en utilisant les expressions de $\bar{a}_i^\lambda(E)$ données §.1.1 (Eq. 7) et la condition de normalisation indiquée, que l'on retrouve explicitement la forme (44) pour l'expression de $J_{1\infty}(E)$.

L'enregistrement direct d'un spectre de photoélectrons est difficile car il nécessite une grande résolution en énergie. Cependant il est possible d'explorer une quantité proportionnelle au spectre des photoélectrons en réalisant une expérience de double résonance [35, 36, 62] : le système atomique composé des états $|e\rangle$, $|e'\rangle$ ou $|g\rangle$ (et $|f\rangle$ si on tient compte de l'émission spontanée) est excité à partir de l'état fondamental $|0\rangle$ par une radiation laser monochromatique de pulsation ω_1 variable d'intensité faible (ou encore par une transition à 2 ou 3 photons) et résonnante avec la transition $|0\rangle \rightarrow |e\rangle$. D'autre part les états $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ sont couplés par une radiation laser ω intense et elle-même quasi-résonnante. Si on suppose que la radiation laser de pulsation ω_1 est suffisamment peu intense, on peut définir une probabilité par unité de temps d'exciter un des continuums $|\varphi_E^1\rangle$. Si, de plus, seule la transition $|0\rangle \rightarrow |e\rangle$ est permise, alors cette probabilité de transition est donnée par la règle d'or de Fermi : elle est proportionnelle à $|\langle 0|D|e\rangle|^2 . |a_1^\lambda(E)|^2$ où $a_1^\lambda(E)$ est le coefficient du développement de l'état $|\Psi_E^\lambda)$ de Fano sur l'état $|\varphi_1\rangle = |e,n\omega\rangle$ avec $E = E_e - E_0 - \omega_1$. Dans le deuxième exemple que nous avons décrit (où $|e\rangle$ est un état discret fortement couplé à l'état autoionisé $|e'\rangle$ par une radiation laser de fréquence $\omega \neq \omega_1$) on peut mesurer le taux d'ionisation par unité de temps (par exemple en comptant le nombre d'ions ou d'électrons formés) et ainsi décrire le spectre $J_{1\infty}(E)$ en faisant varier la fréquence du laser sonde $\frac{\omega_1}{2\pi}$.

Dans le premier exemple (où les états $|e\rangle$ et $|e'\rangle$ sont deux états autoionisés), si on mesure le taux de formation des ions seulement,

on mesurera en réalité $J_{1\infty}(E) + J_{2\infty}(E)$, soit le spectre total des photoélectrons. Pour mesurer séparément l'un des deux spectres, il faudrait associer à la première une autre mesure portant sur les caractéristiques autres que l'énergie (distribution angulaire par exemple) des ions formés.

1.4.4 Rôle joué par l'émission spontanée dans l'étude de l'autoionisation induite par laser.

Nous nous intéressons dans la suite à la description du "spectre des photoélectrons" dans le deuxième exemple présenté au début de ce paragraphe [34, 36].

1.4.4.a Disparition du phénomène de stabilisation.

Si on ne tient pas compte de la largeur naturelle de l'état autoionisé, le système comprend uniquement les états $|\varphi_1\rangle = |g,n\omega\rangle$ et $|\varphi_2\rangle = |e,(n-1)\omega\rangle$ couplés directement par l'interaction V_{12} et au continuum d'ionisation $|\varepsilon_1,(n-1)\omega\rangle$. Il existe une condition de stabilisation vis-à-vis de l'ionisation seulement, que l'on écrit avec nos notations (Eq. 1a, §.II.2.1)

$$(E_1 - E_2).V_1.V_2 = V_{12}\,(V_1^2 - V_2^2) \quad . \tag{47}$$

Dans le modèle décrit, V_{12} est proportionnel à la racine carrée de l'intensité $\sqrt{I}$, de même que V_1 , alors que V_2 est indépendant du rayonnement électromagnétique. Le rapport $\dfrac{V_{12}}{\pi\, V_1 V_2}$, comme noté au Chapitre II, est le paramètre de Fano q qui caractérise le spectre d'absorption du système quand le champ est d'intensité faible. La

condition (47) détermine l'existence d'une intensité critique I_c : celle-ci est liée au désaccord $E_1 - E_2$ qui est égal à $E_g - E_e + \hbar\omega = \delta$. On peut écrire alors que $\delta = q\pi V_2^2 \left(\frac{V_{Ic}^2}{V_2^2} - 1\right)$ quand $I = I_c$. On écrira de façon générale $V_1^2 = V_2^2 \cdot \frac{I}{I_c} \left(1 + \frac{\delta}{q\pi V_2^2}\right)$. La quantité $\Gamma_a = 2\pi V_2^2$ représente la largeur de l'état $|\varphi_2\rangle$ due au phénomène d'autoionisation. Si on tient compte de la largeur naturelle du niveau $|e\rangle$, c'est-à-dire de son couplage avec le continuum de fluorescence $|f,(n-1)\omega,\omega_\lambda\rangle$ (où $|f\rangle$ et $|g\rangle$ sont deux états discrets différents) le phénomène de stabilisation n'est plus possible. En effet la "largeur" du niveau $|\varphi_2\rangle$ est alors

$$\Gamma_{22} = 2\pi V_2^2 + 2\pi W_2^2 \quad (\text{où } 2\pi W_2^2 \text{ est la largeur naturelle } \Gamma_r)$$

et $\Gamma_{11} = 2\pi V_1^2$ (en effet $W_1 = 0$, le niveau $|g\rangle$ n'est pas couplé au continuum de fluorescence du niveau $|e\rangle$), par conséquent $\Gamma_{12} = 2\pi V_1 V_2$ et on a toujours $\Gamma_{12}^2 \neq \Gamma_{11} \cdot \Gamma_{22}$.

Si la largeur naturelle est petite devant la largeur d'autoionisation (ce qui est généralement le cas) la condition (47) est voisine de la condition (42) pour laquelle $\bar{\Gamma}_{12} = 0$ et les deux niveaux couplés + et - auront pour "largeur" les largeurs des états de Fano $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et $|\bar{\varphi}_2\rangle$. Ceux-ci diagonalisent la partie réelle de l'hamiltonien effectif et sont couplés au continuum d'ionisation par les couplages

$$\langle \varphi_E^1 | V | \bar{\varphi}_1 \rangle = V_1 \cos\theta + V_2 \sin\theta = \bar{V}_1$$

$$\langle \varphi_E^1 | V | \bar{\varphi}_2 \rangle = -V_1 \sin\theta + V_2 \cos\theta = \bar{V}_2$$

et au continuum de fluorescence par

$$\langle \varphi_E^2 | V | \bar{\varphi}_1 \rangle = W_2 \sin\theta = \bar{W}_1$$

$$\langle \varphi_E^2 | V | \bar{\varphi}_2 \rangle = W_2 \cos\theta = \bar{W}_2$$

où $\cos\theta$ et $\sin\theta$ sont les éléments de la matrice de passage dans la base de Fano des états.

Les largeurs $2\pi \bar{W}_1^2$ et $2\pi \bar{W}_2^2$ des niveaux de Fano dues à leur couplage avec le continuum de fluorescence sont donc toujours inférieures à la largeur naturelle du niveau autoionisé. Quand on passe au couplage critique $\bar{V}_2 = 0$ le niveau $|\bar{\varphi}_2\rangle$ est stable vis-à-vis de l'ionisation mais il reste couplé à un continuum, celui de fluorescence : ceci explique pourquoi la stabilisation disparaît. Le niveau $|\bar{\varphi}_2\rangle$ se désexcite uniquement par émission spontanée de photons ; la probabilité de fluorescence est inférieure à celle de l'état non perturbé $|\varphi_2\rangle$ quand $I = 0$. Quand la condition de stabilisation vis-à-vis de l'ionisation est satisfaite $\cos\theta = \sqrt{\dfrac{V_1^2}{V_1^2 + V_2^2}}$ et

$$\bar{\Gamma}_{22} = \Gamma_- = 2\pi W_2^2 \times \frac{V_1^2}{V_1^2 + V_2^2} \quad ; \quad \mathcal{E}_- = \bar{E}_2$$

$$\bar{\Gamma}_{11} = \Gamma_+ = 2\pi (V_1^2 + V_2^2) + \frac{2\pi W_2^2 V_2^2}{V_1^2 + V_2^2} \quad ; \quad \mathcal{E}_+ = \bar{E}_1 \quad . \qquad \text{pour } I = I_c \quad (48)$$

Le niveau le plus étroit a une largeur inférieure à la largeur naturelle alors que l'autre a une largeur qui est de l'ordre de grandeur de la somme des largeurs des niveaux $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$. Comme le niveau - a toujours une largeur non nulle, le pic correspondant dans la densité d'états ne peut pas être infiniment fin. D'autre part, le minimum nul dans le "spectre de photoélectrons" (minimum de Fano), qu'on a mis en

évidence quand seule l'ionisation est possible, disparaît (à cause du terme $\frac{W_2^2}{4}(\Gamma_{11}.\Gamma_{22} - \Gamma_{12}^2) \neq 0$ dans l'expression (44) du "spectre de photoélectrons"). La structure du spectre de photoélectrons au voisinage de la condition de stabilisation était due à la "convergence", au même point, du pic fin présent dans la densité d'états (interférences entre "voies d'autoionisation") et du minimum de Fano (interférences destructives dans les "voies de photoionisation"). Il y a donc, quand on tient compte de la fluorescence, une modification importante du spectre de photoélectrons au voisinage de ce point de "convergence" [34].

1.4.4.b Spectre de photoélectrons.

L'expression générale du spectre de photoélectrons est la suivante

$$J_{1\infty}(E) = \frac{\pi^2 V_2^6 x^2}{|E - E_+|^2 \, |E - E_-|^2} [(\varepsilon+q)^2 + \gamma^2] \qquad (49a)$$

où $x = \frac{V_1}{V_2}$, $\gamma = \frac{W_2^2}{V_2^2} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_a}$ et $\varepsilon = \frac{E - E_1}{\pi V_2^2}$

et $q = \frac{V_{12}}{\pi V_1 V_2}$.

γ désigne le rapport entre la largeur naturelle $\Gamma_r = 2\pi W_2^2$ du niveau $|\varphi_2\rangle$ et la largeur due à l'autoionisation $\Gamma_a = 2\pi V_2^2$.

Prenons le cas où les deux pics de la densité d'états sont bien séparés , c'est-à-dire choisissons un paramètre de Fano très grand et le rayonnement suffisamment intense pour que $V_{12} >> \Gamma_{11}$ et Γ_{22} . Les positions des pics sont alors les énergies des états propres de Fano $\bar{E}_1$ et $\bar{E}_2$. Le spectre des photoélectrons lui-même se présente

sous la forme de deux résonances bien séparées : leur écartement $\bar{E}_1 - \bar{E}_2$ augmente avec l'intensité du rayonnement : il s'agit de l'effet Autler-Townes.

Par souci de simplicité nous prenons le cas où le rayonnement laser est résonnant $\delta = E_1 - E_2 = 0$. Dans ce cas l'intensité critique I_c correspond à la condition $V_1^c = V_2$ et x représente l'amplitude relative du rayonnement $x = \sqrt{\frac{I}{I_c}}$.

Avec les hypothèses faites ($q >> 1$ et $x >> \frac{1}{q}$) les deux valeurs propres de l'hamiltonien effectif sont :

$$E_+ = \bar{E}_1 - i\frac{\bar{\Gamma}_{11}}{2} = (E_1 + q\,x\,\pi\,V_2^2) - i\frac{\pi\,V_2^2}{2}\left[(1+x)^2 + \gamma\right]$$

$$E_- = \bar{E}_2 - i\frac{\bar{\Gamma}_{22}}{2} = (E_1 - q\,x\,\pi\,V_2^2) - i\frac{\pi\,V_2^2}{2}\left[(1-x)^2 + \gamma\right] .$$

Chacun des pics du spectre des photoélectrons a pour expression au voisinage de $\bar{E}_1$:

$$J_{1\infty}(E) = \frac{1}{4q^2\,\pi^2\,V_2^2}\,\frac{q^2(x+1)^2 + \gamma^2}{\varepsilon_1^2 + \frac{1}{4}\left[(1+x)^2+\gamma\right]^2} \quad \text{avec} \quad \varepsilon_1 = \frac{E - \bar{E}_1}{\pi\,V_2^2}$$

et au voisinage de $\bar{E}_2$:

$$J_{1\infty}(E) = \frac{1}{4q^2\,\pi^2\,V_2^2}\,\frac{\left[\varepsilon_2 + q(1-x)\right]^2 + \gamma^2}{\varepsilon_2^2 + \frac{1}{4}\left[(1-x)^2+\gamma\right]^2} \quad \text{avec} \quad \varepsilon_2 = \frac{E - \bar{E}_2}{\pi\,V_2^2}$$

(49b).

Le pic centré en $\bar{E}_1$ est lorentzien et de largeur $\bar{\Gamma}_{11}$. Au voisinage de l'intensité critique ($x \sim 1$) ce pic est large, sa largeur est de l'ordre de $\bar{\Gamma}_{11} \sim \Gamma_{11} + \Gamma_{22}$, et dépend peu de la largeur naturelle Γ_r , tant que le rapport $\gamma = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_a} << 1$. La position $\bar{E}_1$ de ce pic varie linéairement avec la racine carrée de l'intensité du rayonnement. Le

poids total de cette lorentzienne N_1 représente la probabilité pour qu'un photoélectron soit émis avec une énergie comprise dans un intervalle de largeur $\Gamma_{11}+\Gamma_{22}$ au voisinage de $\bar{E}_1$, c'est-à-dire qu'il soit émis par l'intermédiaire de l'état de Fano $|\bar{\varphi}_1\rangle$. On peut montrer que

$$N_1 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\gamma}{(1+x)^2} + \frac{\gamma^2}{q^2(1+x)^4}\left[(1+x)^2+q^2\right]\right]$$

soit $N_1 \sim \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{4}\gamma\right]$ pour $I \sim I_c$.

Le pic centré en $\bar{E}_2$ peut être représenté par la somme d'une lorentzienne et d'un profil de Fano. Son aspect n'est pas le même quand on tient compte ou non du déclin radiatif de l'état $|e\rangle$. Quand la fluorescence est négligeable $(\gamma=0)$, son profil est un profil de Fano, de largeur $\bar{\Gamma}_{22}$ très faible quand l'intensité est voisine de l'intensité critique ; le paramètre de Fano associé est $Q = \frac{2q}{1-x}$. Quand $I \sim I_c$, $|Q|$ devient très grand : le "spectre de photoélectrons" est dans ce domaine d'énergie une lorentzienne très étroite de poids N_2 indépendant de x : $N_2 = \frac{1}{2}$. Ce poids est égal à la probabilité pour qu'un photoélectron soit émis par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$. Quand l'intensité se rapproche de l'intensité critique, la largeur $\bar{\Gamma}_{22}$ du pic tend vers zéro et sa hauteur devient infiniment grande. Alors que les photoélectrons émis avec une énergie voisine de $\bar{E}_1$ sont associés au temps caractéristique $\frac{1}{\bar{\Gamma}_{11}}$, ceux émis avec une énergie voisine de $\bar{E}_2$ sont associés à une constante de temps beaucoup plus grande $\frac{1}{\bar{\Gamma}_{22}}$. Pour observer ces photoélectrons il faut attendre des temps supérieurs à $\frac{1}{\bar{\Gamma}_{22}}$ qui tend vers $+\infty$ quand $I \to I_c$. Lorsque l'intensité passe par la valeur critique, il n'y a plus du tout de

photoélectrons émis par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$. On retrouve bien que l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$ est un état stable et que sa population est égale à $\frac{V_2^2}{V_1^{c2} + V_2^2} = \frac{1}{2}$. Quand $I = I_c$, la moitié de la population du système initialement préparé dans l'état $|\varphi_1\rangle$, s'ionise par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$ et a une énergie voisine de $\bar{E}_1$, l'autre moitié reste "emprisonnée" dans une superposition cohérente d'états discrets.

La structure générale du "spectre de photoélectrons" observé pour différentes intensités du champ électromagnétique est présentée sur la Figure 6-1 publiée par Agarwal [34]. Lorsque I croît, l'écart entre les deux pics croît proportionnellement à $2q\pi V_2^2 \sqrt{\frac{I}{I_c}}$; l'une des résonances $(\bar{E}_2)$ s'élargit, l'autre $(\bar{E}_1)$ s'affine, l'aire des pics restant égale et constante.

Si maintenant on tient compte de la fluorescence ($\gamma \neq 0$) le profil observé au voisinage de $\bar{E}_2$ pour $I \sim I_c$ est profondément modifié : le spectre présente toujours une résonance très étroite, de largeur $\bar{\Gamma}_{22} = \pi V_2^2 [(1-x)^2 + \gamma]$. Quand $I \to I_c$ $(x \to 1)$ la largeur diminue et tend vers la valeur $\bar{\Gamma}_{22}^c = \frac{1}{2} \Gamma_r$; simultanément la hauteur du pic décroît selon la loi $H \sim \frac{q^2(1-x)^2 + \gamma^2}{q^2 \pi^2 V_2^2 [(1-x)^2 + \gamma]^2}$. A l'intensité critique, cette hauteur ne dépend pas de γ : $H^c = \frac{1}{q^2 \pi^2 V_2^2}$, si bien que lorsque la condition $q >> 1$ est vérifiée on peut dire que le pic disparaît presque complètement. La Figure 6-2 présente les variations de H , pour différentes valeurs de l'intensité x^2 et de la largeur

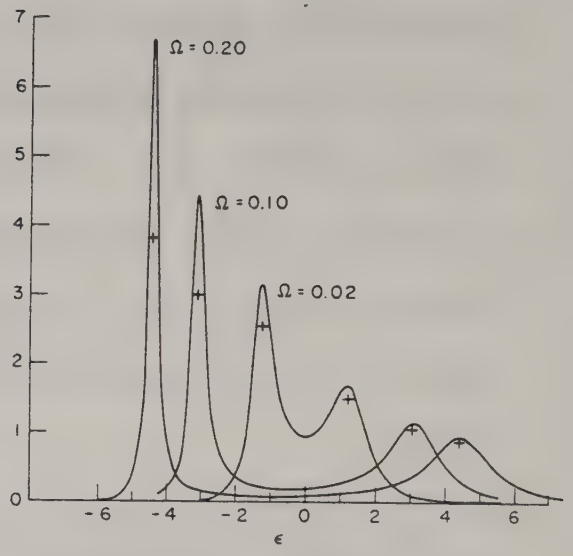


Figure III-6-1 : Spectre des photoélectrons émis pour une radiation résonnante quand $\gamma = 0$ et $\gamma = 0.1$ (+)

$q = 10$, $\Omega = \frac{I}{I_c}$

$\varepsilon = \frac{E - E_1}{\pi V_2^2}$.

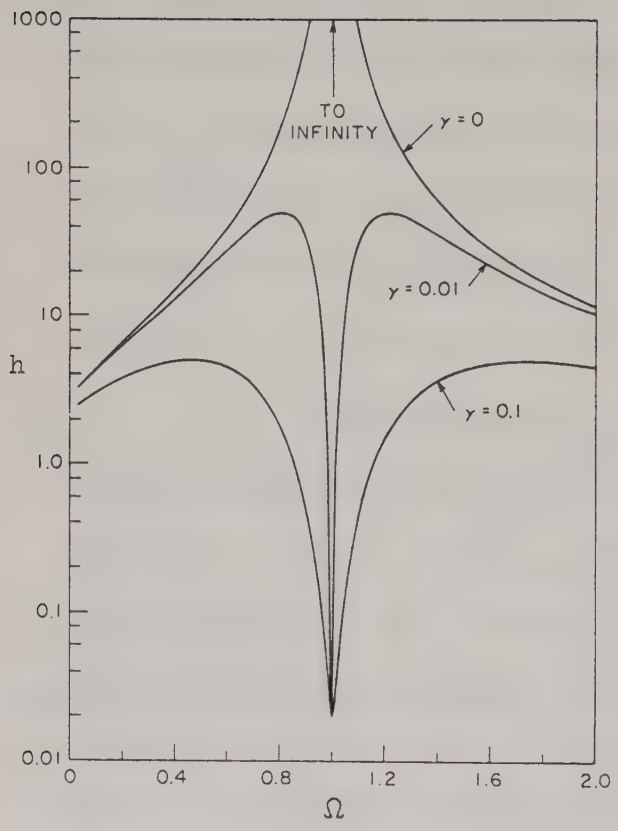


Figure III-6-2 : Hauteur du pic étroit dans le spectre de photoélectrons en fonction de l'intensité de la radiation résonnante et pour différentes valeurs de la largeur naturelle $h = \pi \Gamma_a . H$.

$q = 10$; $\Omega = x^2 = \frac{I}{I_c}$

$\Gamma_a = 2\pi V_2^2$.

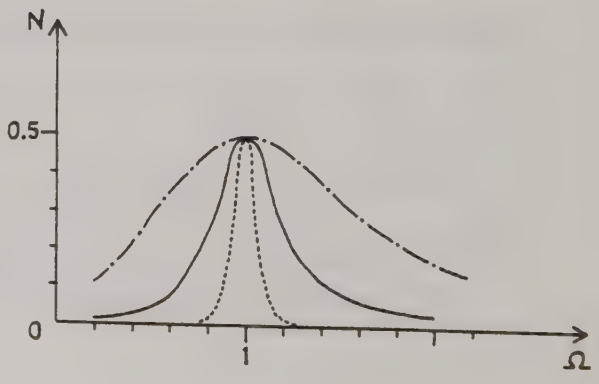
D'après Réf.[34]

Figure III-6-3 : Nombre de photons émis par fluorescence pour une radiation résonnante $q = 10$, $\Omega = \frac{I}{I_c}$ et pour différentes valeurs de la largeur naturelle

----- $\gamma = 0.001$

——— $\gamma = 0.01$

-·-·- $\gamma = 0.1$



naturelle γ [34]. Sur la Figure 6-1 on reporte la modification de la hauteur du pic fin quant $\gamma = 0,1$.

Le nombre de photoélectrons émis avec l'énergie $\bar{E}_2$ diminue donc fortement quand l'intensité se rapproche de l'intensité critique. Il y a alors compétition entre l'ionisation et la fluorescence : la largeur du niveau $|\bar{\varphi}_2\rangle$ due à la fluorescence devient du même ordre de grandeur que la largeur due à l'ionisation , celle-ci s'annulant en $I = I_c$. La désexcitation de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$ se fait de façon préférentielle par émission de photons.

1.4.4.c "Spectre de fluorescence".

Le spectre de fluorescence correspond, avec nos notations, au spectre $J_{2\infty}(E)$ associé au continuum de fluorescence $|\varphi_E^2\rangle$. Le système étant dans l'état $|\varphi_1\rangle$ à l'instant initial, le spectre de fluorescence a pour expression

$$J_{2\infty}(E) = \frac{\pi^2 V_2^6 x^2 \gamma (q^2+1)}{|E-E_+|^2 |E-E_-|^2} \quad . \qquad (50)$$

Avec les mêmes hypothèses que précédemment, l'effet Autler-Townes se manifeste dans l'aspect du spectre de fluorescence. Celui-ci comporte deux pics bien séparés, d'écart $2q.\pi V_2^2 \sqrt{\frac{I}{I_c}}$ et de profil lorentzien L'un, centré en $\bar{E}_1$, est large, l'autre centré en $\bar{E}_2$ est étroit. Le rapport des hauteurs du pic fin au pic large est $\frac{\bar{\Gamma}_{11}}{\bar{\Gamma}_{22}} = \frac{(1+x)^2+\gamma}{(1-x)^2+\gamma}$ qui est très grand devant l'unité quand on passe à la condition de stabilisation. La Figure 7, tirée de la référence [36] compare la structure du "spectre de photoélectrons" (7-1) à celle du "spectre de

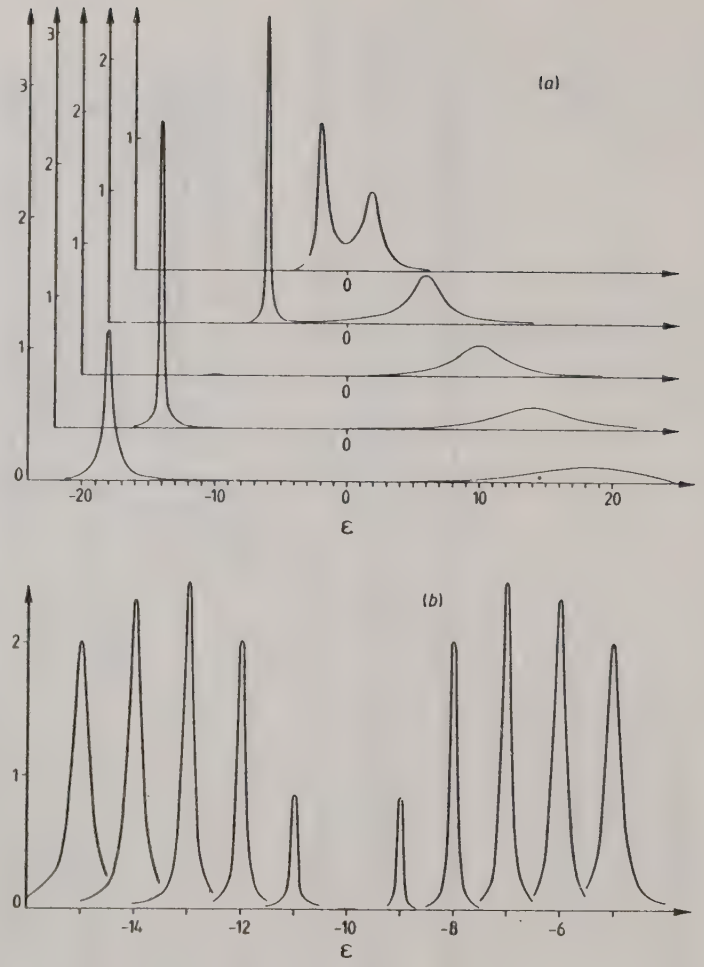


Figure III-7-1 : Spectre des photoélectrons émis $J_{1\infty}(E)$ pour différentes intensités I d'une radiation résonnante quand q=20 γ=0.1 ; $\varepsilon = \frac{E-E_1}{2\pi V_2^2}$. L'écart entre les pics est $q\sqrt{\frac{I}{I_c}}$: I_c = couplage critique.

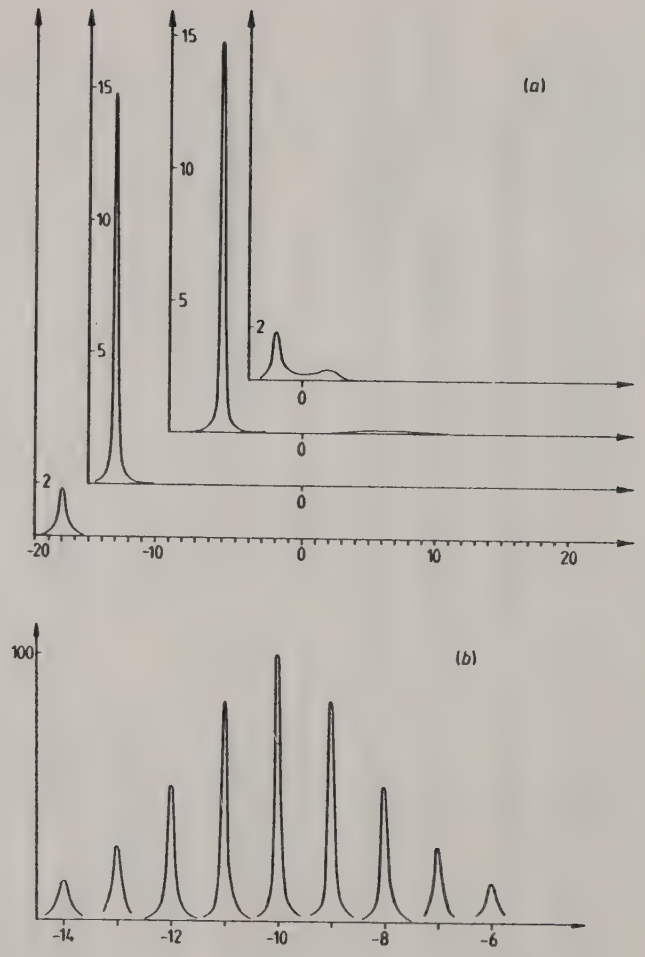


Figure III-7-2

Spectre des photons émis par fluorescence $J_{2\infty}(\varepsilon)$.

d'après la Réf. [36]

fluorescence" (7-2), pour une intensité I voisine de l'intensité critique, dans le cas où $\gamma = 0,1$. Pour $I = I_c$ la résonance étroite du spectre de photoélectrons disparaît, alors que le spectre de fluorescence présente une résonance très intense. Les pics fins apparaissant dans les deux spectres au voisinage de $E = \bar{E}_2$ sont reportés sur les Figures 7-1b et 7-2b pour diverses valeurs de I . Lorsque le processus d'autoionisation devient négligeable $(I \sim I_c)$ l'intensité du pic de photoélectrons devient minimale et simultanément celle du pic de fluorescence devient maximale. La hauteur du pic fin varie très rapidement avec l'intensité du rayonnement quand on passe à l'intensité critique. C'est la désexcitation par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$ qui est surtout responsable de l'émission des photons. Ceux-ci sont émis en nombre important essentiellement quand l'ionisation décroît brusquement (le système se désexcitant toujours totalement soit par ionisation, soit par fluorescence). La probabilité pour qu'un photon soit émis avec une énergie quelconque est égale à $N_p = \int_{-\infty}^{+\infty} J_{2\infty}(E)\, dE$. Quand $\delta = 0$, q très supérieur à l'unité et l'amplitude du champ supérieure à $1/q$, on a

$$N_p = \frac{\gamma}{2} \cdot \frac{q^2+1}{q^2[(x-1)^2+\gamma]} + \frac{x^2}{2}\,\gamma\,\frac{(q^2+1)}{q^2[(x+1)^2+\gamma]} \quad .$$

Le premier terme correspond au nombre de photons émis par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_2\rangle$: il est prépondérant : c'est lui qui détermine les variations de N_p avec l'intensité x^2 . Le deuxième terme est très petit devant le premier (tant que $\gamma \ll 1$), à l'intensité critique il vaut $\sim \frac{\gamma}{8}$: il correspond au nombre de photons émis par l'intermédiaire de l'état $|\bar{\varphi}_1\rangle$. La probabilité pour qu'un photon soit émis

est maximale quand on passe à la condition de stabilisation, elle vaut alors $N_p \sim \frac{1}{2}+\frac{\gamma}{8}$. Quand on passe de $\gamma=0$ à une largeur naturelle non nulle, toute la population qui était "piégée" dans un état stable $|\bar{\varphi}_2\rangle$ est retrouvée sous la forme de photons de fluorescence. Lorsque l'intensité I varie, la loi de variation de N_p en fonction de $x=\sqrt{\frac{I}{I_c}}$ est donnée en première approximation (quand $\gamma \ll 1$) par une lorentzienne centrée en I_c , de demi-largeur $\sqrt{\gamma}$ et de hauteur $\frac{1}{2}$ (Fig. 6-3).

Quand on ne tient pas compte de la largeur naturelle, la probabilité totale pour qu'un photoélectron soit émis (en attendant un temps suffisamment long) reste égale à 1 quelle que soit l'intensité du couplage sauf pour $x=1$ $(I=I_c)$ où il tombe brusquement à $\frac{(V_1^c)^2}{(V_1^c)^2+V_2^2}=\frac{1}{2}$. Quand on tient compte de la fluorescence, la probabilité pour qu'un photoélectron soit émis est égale à $N_1 = 1-N_p$. La courbe de ses variations avec l'amplitude de x acquiert une largeur proportionnelle à $\sqrt{\gamma}$. Au couplage critique la position du trou n'est pratiquement pas modifiée (à un facteur $\frac{\gamma}{8}$ près). Loin du couplage critique l'émission spontanée est négligeable devant l'ionisation (ce ne serait pas le cas si on avait pris au départ une largeur naturelle de $|\varphi_2\rangle$ du même ordre de grandeur que la largeur d'autoionisation $\gamma \sim 1$).

La condition de stabilisation décrite au Chapitre II se manifeste par une compétition importante entre photoionisation et photoémission. Il apparaît donc impossible de recueillir un grand nombre de photoélectrons d'énergie bien définie, la fermeture de la voie d'ionisation se traduit par une augmentation du nombre de photons émis au détriment de l'émission de photoélectrons.

On peut étudier de façon plus générale le spectre des photoélectrons et des photons quand d'autres processus que l'émission spontanée sont en jeu (fluctuations de phase du laser, collisions entre atomes autoionisés [64])ou même quand la fluorescence se fait vers l'état initial $|g\rangle$ [34, 63]. Cependant cette étude ne peut pas être faite avec le modèle simple que nous avons décrit et doit utiliser les propriétés de la matrice densité.

2. Effets "nouveaux" introduits par le couplage entre différents états du continuum.

Dans ce qui précède nous avons considéré un hamiltonien $H = H_0 + V$ pour lequel les états propres continus $|\varphi_E^\alpha\rangle$ de H_0 ne sont pas couplés entre eux par l'interaction résiduelle. Les états propres $|\Psi_E^\lambda)$ de H sont construits, par les méthodes développées en 1, à partir des états $|\varphi_E^\alpha\rangle$. En général les états $|\varphi_E^\alpha\rangle$ ont une interprétation physique simple.

Si les états $|\varphi_E^\alpha\rangle$ sont couplés entre eux par l'interaction V , on peut déterminer (Chapitre I) les états continus $|\Psi_E^\alpha)$, états propres de $Q\,H\,Q$ (où Q est l'opérateur de projection sur les états continus de H_0) : les états de H sont alors construits par les mêmes méthodes à partir des états $|\Psi_E^\alpha)$. Néanmoins en général les états $|\Psi_E^\alpha)$ sont très différents des états propres $|\varphi_E^\alpha\rangle$ de H_0 et souvent leur interprétation physique n'est pas simple.

Le but de ce paragraphe est de mettre en évidence l'importance des phénomènes liés à la perturbation $Q\,V\,Q$. Pour cela nous comparons, dans l'étude de quelques observables, les résultats obtenus par diagonalisation de l'hamiltonien total $H = H_0 + Q\,V\,Q + P\,V\,Q + Q\,V\,P + P\,V\,P$ et ceux obtenus en considérant l'hamiltonien approché $H_a = H - Q\,V\,Q$. Dans certains cas nous montrons que les résultats peuvent être très différents : c'est dans ce sens que nous pouvons parler d'"effets nouveaux" introduits par le couplage entre les états du spectre continu.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction de ce chapitre,

l'étude que nous allons faire est indépendante de la nature des continuums mis en jeu

2.1 Système comportant deux continuums couplés et un état discret.

Nous considérons tout d'abord le cas où le spectre de l'hamiltonien H_0 est constitué uniquement de deux continuums, notés $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$, et d'un état discret $|\varphi\rangle$ d'énergie E_φ. L'interaction résiduelle $V = H - H_0$ couple d'une part l'état discret $|\varphi\rangle$ aux deux continuums, d'autre part les états appartenant à des continuums différents ; on suppose que les éléments de matrice de V sont factorisables.
On peut alors écrire :

$$W_1(\varepsilon) = \langle\varphi|V|\varphi_\varepsilon^1\rangle = V_1\, v_1(\varepsilon)$$
$$W_2(\varepsilon) = \langle\varphi|V|\varphi_\varepsilon^2\rangle = V_2\, v_2(\varepsilon)$$
$$W_{12}(\varepsilon,\varepsilon') = \langle\varphi_\varepsilon^1|V|\varphi_{\varepsilon'}^2\rangle = W\, v_1(\varepsilon)\, v_2(\varepsilon') \quad .$$

On se propose d'étudier l'évolution des propriétés de l'état autoionisé $|\varphi\rangle$ en fonction de l'intensité du couplage W_{12} entre les continuums.

2.1.1 "Stabilisation" et déplacement de l'état quasi-discret.

Dans ce paragraphe nous étudions plus spécialement les modifications qui affectent la position et la largeur de l'état autoionisé quand le couplage W_{12} ne peut être négligé. En effet il existe deux processus distincts d'ionisation à partir de l'état $|\varphi\rangle$ mettant en jeu respectivement les continuums $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ et associés aux largeurs $\Gamma_1 = 2\pi W_1^2$ et $\Gamma_2 = 2\pi W_2^2$.

Utilisant le formalisme de Fano, il est possible de construire les états propres de $Q\,H\,Q$ - c'est-à-dire de prédiagonaliser les deux continuums. On a montré (§.I.2.2.3) que la matrice $\langle i\varepsilon|K|jE\rangle$ décrivant l'interaction mutuelle des deux continuums ε est donnée par

$$\begin{pmatrix} W^2\, F_2(E)\, v_1(E)\, v_1(\varepsilon) & W\, v_1(\varepsilon)\, v_2(E) \\ W\, v_1(E)\, v_2(\varepsilon) & W^2\, F_1(E)\, v_2(E)\, v_2(\varepsilon) \end{pmatrix} \times \frac{1}{1 - F_1(E)\, F_2(E)\, W^2} \tag{1}$$

où $$F_i(E) = PP \int \frac{v_i^2(\varepsilon)}{E-\varepsilon}\, d\varepsilon \quad .$$

Les états propres de l'hamiltonien $Q\,H\,Q$ peuvent être construits de la façon suivante :

$$|\Psi_E^\lambda) = \frac{1}{\sqrt{1+\pi^2\, K_\lambda^2(E)}} \left[\sum_i d_{iE}^\lambda\, |\varphi_E^i\rangle + \sum_{i,j} d_{jE}^\lambda \int \frac{\langle i\varepsilon|K|jE\rangle}{E-\varepsilon}\, |\varphi_\varepsilon^i\rangle\, d\varepsilon \right] \tag{2}$$

où $K_\lambda(E)$ $(\lambda = 1$ ou $2)$ désigne la valeur propre de la matrice $\langle iE|K|jE\rangle$ associée au vecteur propre $\sum_i d_{iE}^\lambda\, |\varphi_E^i\rangle$.

Les deux continuums $|\Psi_E^\lambda)$ étant états propres de $Q\,H\,Q$, la largeur acquise par l'état $|\varphi\rangle$ est donnée par

$$\Gamma(E_\varphi) = 2\pi \sum_\lambda |\langle\varphi|V|\Psi_E^\lambda)|^2_{E=E_\varphi}$$

soit

$$\Gamma(E_\varphi) = 2\pi \sum_{\lambda=1}^{2} \frac{1}{1+\pi^2\, K_\lambda^2(E_\varphi)} \left[\sum_{i=1}^{2} V_i\, d_{iE_\varphi}^\lambda \left(v_i(E_\varphi) + K_\lambda(E_\varphi)\, \frac{F_i(E_\varphi)}{v_i(E_\varphi)} \right) \right]^2 .$$

Cette expression est valable dans le cas d'un couplage faible entre l'état discret et les continuums, c'est-à-dire lorsque l'on peut

négliger les variations des éléments de matrice de V, sur des intervalles d'énergie de l'ordre de grandeur de $\Gamma(E_\varphi)$. On peut noter qu'il existe a priori des phénomènes d'interférence entre les deux voies $|\varphi\rangle \rightarrow |\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi\rangle \rightarrow |\varphi_\varepsilon^2\rangle$ associés aux deux modes différents de déclin pour l'état $|\varphi\rangle$.

Lorsque les deux continuums sont "plats" et qu'il n'y a pas d'effet de bord, $F_i = F_j = 0$. Dans ce cas $|K_\lambda| = |W.v_1 v_2| = |W_{12}|$ et ces phénomènes d'interférence disparaissent dans l'expression de $\Gamma(E_\varphi)$

$$\Gamma(E_\varphi) = \frac{2\pi(W_1^2 + W_2^2)}{1 + \pi^2 W_{12}^2} = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{1 + \pi^2 W_{12}^2} \qquad (3)$$

Γ_1 et Γ_2 désignent les largeurs associées au couplage de l'état discret avec chacun des continuums non perturbés.

Le couplage entre les deux continuums a pour effet de diminuer la largeur de l'état quasi-discret, par rapport à la valeur $\Gamma_0 = (\Gamma_1 + \Gamma_2)$ obtenue en négligeant le couplage W_{12} entre les deux continuums. Lorsque le couplage entre les deux continuums devient très intense $(W_{12} >> 1)$, l'état quasi-discret "se stabilise", $\Gamma(E_\varphi)$ devenant très faible, de l'ordre de $(\Gamma_1 + \Gamma_2)/(\pi^2 W_{12}^2)$. Au cours du temps la population du système oscille de façon préférentielle entre les deux continuums et les phénomènes associés à la désexcitation de l'état discret par ionisation vers l'un ou l'autre des continuums sont d'une importance beaucoup plus faible.

La diminution de la largeur Γ provient du facteur $\frac{1}{1 + \pi^2 K_\lambda^2(E)}$ que l'on associe à la densité partielle d'états d'énergie E, notée

$c_\lambda(E)$, dans le continuum perturbé $|\Psi_E^\lambda)$. En effet le poids des états non perturbés d'énergie E , $|\varphi_E^i\rangle$, dans l'état $|\Psi_E^\lambda)$ est

$$c_\lambda(E) = \frac{1}{1+\pi^2 K_\lambda^2(E)} \sum_i |d_{iE}^\lambda|^2 = \frac{1}{1+\pi^2 K_\lambda^2(E)} \quad . \tag{4}$$

Ce facteur $c_\lambda(E)$ apparaît dans le calcul de toute grandeur $A(E)$ faisant intervenir le projecteur $|\Psi_E^\lambda)(\Psi_E^\lambda|$, quelle que soit l'observable considérée. De façon tout à fait générale, la densité d'états - définie selon (4) - dans un continuum perturbé, est inférieure à la densité d'états dans le continuum initial non perturbé. On peut comprendre l'origine de cette densité d'états en étudiant le cas d'un seul continuum perturbé (§.I.2.1). L'étude de la forme asymptotique de la fonction d'onde d'énergie E montre que perturber un continuum conduit à ajouter à l'onde incidente normée $|\varphi_E^{inc}\rangle$ une onde diffusée $|\varphi_E^{dif}\rangle$ également normée, de poids $\pi^2 K^2(E)$ proportionnel à l'intensité de la perturbation, et déphasée de $\pi/2$ par rapport à l'onde incidente. Pour conserver la normalisation de la fonction d'onde perturbée $|\Psi_E)$ - c'est-à-dire l'amplitude de la fonction d'onde dans la zone asymptotique - il faut introduire le facteur de normalisation $[1+\pi^2 K^2(E)]^{\frac{1}{2}}$

$$|\Psi_E) \underset{|\vec{r}|\to\infty}{=} \frac{1}{[1+\pi^2 K^2(E)]^{\frac{1}{2}}} \left[|\varphi_E^{inc}\rangle - \pi K(E) |\varphi_E^{dif}\rangle \right] \quad .$$

Le déplacement $\Delta(E_\varphi)$ de l'état discret dû aux différents couplages est donné par

$$\Delta(E_\varphi) = \sum_{\lambda=1}^{2} PP \int \frac{d\varepsilon}{E_\varphi - \varepsilon} |(\varphi|V|\Psi_\varepsilon^\lambda)|^2 \tag{5a}$$

$$= \sum_{\lambda=1}^{2} PP \int \frac{d\varepsilon}{E_\varphi - \varepsilon} \frac{1}{1+\pi^2 K_\lambda^2(\varepsilon)} \times \left[\sum_{i=1}^{2} V_i \, d_{i\varepsilon}^\lambda \left(v_i(\varepsilon) + K_\lambda(\varepsilon) \frac{F_i(\varepsilon)}{v_i(\varepsilon)} \right) \right]^2 .$$

Cette intégrale peut être calculée dans le cas de continuums quasiment plats s'étendant infiniment loin en énergie (on peut par exemple représenter les fonctions $v_1^2(\varepsilon)$ et $v_2^2(\varepsilon)$ sous la forme de fonctions paires $\frac{\sigma_i^2}{\varepsilon^2+\sigma_i^2}$ où $\sigma_i \to \infty$; les déplacements $F_1(\varepsilon)$ et $F_2(\varepsilon)$ sont deux fonctions impaires $F_i(\varepsilon) = \frac{\pi\,\varepsilon\,\sigma_i}{\varepsilon^2+\sigma_i^2}$). On peut toujours considérer dans ces conditions que $E_\varphi \approx 0$. Il suffit de garder, dans le terme entre crochets de l'expression (5a) de $\Delta(E_\varphi)$, les termes proportionnels à $F_i(\varepsilon)$, fonction impaire de l'énergie. De plus les valeurs propres de $K(E)$ vérifient $K_\lambda(E) = \pm W_{12}(E)$ et les coefficients d^λ_{iE} sont pour $\lambda=1$, $d^\lambda_{1E} = d^\lambda_{2E} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et pour $\lambda=2$, $d^\lambda_{1E} = -d^\lambda_{2E} = \frac{1}{\sqrt{2}}$; on note que

$$\sum_\lambda K_\lambda(\varepsilon)\; d^\lambda_{1\varepsilon}\; d^\lambda_{2\varepsilon} = W_{12}(\varepsilon) \quad \text{et} \quad \sum_\lambda K_\lambda(E)\; |d^\lambda_{1\varepsilon}|^2 = 0 \quad .$$

On obtient alors :

$$\Delta(E_\varphi \approx 0) = -\frac{2\,W\,V_1V_2}{1+\pi^2 W_{12}^2} \int \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \left[v_1^2(\varepsilon)\, F_2(\varepsilon) + v_2^2(\varepsilon)\, F_1(\varepsilon)\right] \quad .$$

En utilisant la relation (11) de la référence [8] qui est rappelée à l'Appendice A du Chapitre I, on peut montrer que l'intégrale est égale à $\pi^2\, v_1^2(E_\varphi)\, v_2^2(E_\varphi)$ soit

$$\boxed{\Delta(E_\varphi \approx 0) = -2\pi^2 \frac{W_1\, W_{12}\, W_2}{1+\pi^2 W_{12}^2}} \quad . \tag{5b}$$

Le couplage W_{12} entre les continuums induit un déplacement de l'état discret. Quand $|W_{12}|$ augmente, l'amplitude du déplacement croît, passe par un maximum égal à $\pi\, V_1V_2$ pour $|\pi\, W_{12}| = 1$ et décroît ensuite vers zéro. Dans le cas de continuums plats, sans effets de bord, l'apparition d'un déplacement non nul pour l'état discret est

caractéristique de l'existence du couplage entre les continuums. La dépendance en énergie des continuums prédiagonalisés $|\Psi_E^\lambda)$ ne peut être négligée, le poids des états $|\varphi_\varepsilon^i\rangle$ non résonnants $(\varepsilon \neq E)$ varie en effet très rapidement avec l'énergie au voisinage de $\varepsilon = E$ selon la loi $\left|\frac{\langle i\varepsilon|K|jE\rangle}{E-\varepsilon}\right|^2$ (éq. 2).

En conclusion, lorsqu'un état discret est couplé à plusieurs continuums qui interagissent entre eux, une analyse qui ne tiendrait pas compte explicitement de ces interactions conduirait à des résultats erronés.

Ainsi, pour décrire les caractéristiques des résonances étroites observées dans les spectres de photoionisation d'atomes alcalins en présence d'un champ électrique pour des énergies inférieures à la limite d'ionisation en champ nul, on peut introduire comme hamiltonien H_0 l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène soumis à un champ électrique extérieur. Les états propres de H_0 sont, soit des états quasi-discrets correspondant à une valeur élevée du nombre quantique parabolique n_1, soit des états très élargis (continuums), caractérisés par des valeurs de n_1 plus faibles. L'interaction coulombienne, entre l'électron optique et l'ion alcalin une fois ionisé, couple entre eux les différents états propres de H_0. Le couplage d'un état quasi-discret avec les continuums permet d'expliquer l'existence de résonances étroites : par contre la largeur de ces résonances dépend de l'intensité de la perturbation couplant les différents états du spectre continu de H_0. Un calcul préliminaire de la largeur des résonances dans différents spectres

d'atomes alcalins effectué en négligeant la perturbation des états du continuum, a conduit à des largeurs "théoriques" bien supérieures à celles observées dans les spectres du rubidium et du sodium. Par exemple, dans le cas des résonances $m_\ell=0$ du sodium, les largeurs théoriques sont dix fois plus grandes que celles mesurées [67]. Dans un tel problème il est impossible de négliger la perturbation des états du spectre continu, en particulier pour les états $m_\ell=0$ associés à des orbites très pénétrantes. Seul un calcul complet permet d'interpréter les résultats expérimentaux [65, 66].

L'analyse que nous avons effectuée dans ce paragraphe montre que si on néglige le couplage W_{12} entre continuums, on surestime la largeur des états quasi-discrets d'un facteur de l'ordre $(1+\pi^2 W_{12}^2)$.

2.1.2 Profils observés dans les spectres d'absorption en présence d'un rayonnement peu intense : Application aux résonances observées dans les spectres de photoionisation d'atomes alcalins en présence d'un champ électrique : interaction spin-orbite et champ magnétique terrestre.

2.1.2.a Paramètre de Fano.

On suppose maintenant que le système perturbé $|\varphi\rangle$, $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$, décrit dans le paragraphe précédent, est couplé à l'état fondamental $|g\rangle$ par un rayonnement lumineux peu intense. On se propose d'étudier la variation des profils observés dans les spectres d'absorption, lorsque l'intensité du couplage W_{12} entre les deux continuums varie. Si la dépendance en énergie des éléments de matrice de l'opérateur

transition D résulte de la variation avec l'énergie de la densité d'états dans les continuums non perturbés $|\varphi_\varepsilon^i\rangle$, on peut écrire

$$d_1(\varepsilon) = \langle g|D|\varphi_\varepsilon^1\rangle = d_1\, v_1(\varepsilon)$$

$$d_2(\varepsilon) = \langle g|D|\varphi_\varepsilon^2\rangle = d_2\, v_2(\varepsilon)$$

$$D = \langle g|D|\varphi\rangle \quad .$$

L'état discret $|\varphi\rangle$ étant couplé aux deux continuums prédiagonalisés, $|\Psi_\varepsilon^{\lambda=1}\rangle$ et $|\Psi_\varepsilon^{\lambda=2}\rangle$, le paramètre q de Fano, associé à la résonance est donné par

$$q = \frac{\langle g|D|\varphi\rangle + \sum_\lambda PP\int \langle g|D|\Psi_\varepsilon^\lambda\rangle\langle\Psi_\varepsilon^\lambda|V|\varphi\rangle \frac{d\varepsilon}{E_R-\varepsilon}}{\pi \sum_\lambda \langle g|D|\Psi_{E_R}^\lambda\rangle\langle\Psi_{E_R}^\lambda|V|\varphi\rangle}$$

où $E_R = \Delta(E_\varphi) + E_\varphi$.

Dans le cas de continuums plats, sans effet de bord, on peut, comme dans le paragraphe précédent, évaluer l'intégrale apparaissant dans l'expression de q .

$$\boxed{q = \left(D - \frac{\pi^2 W_{12}(W_1 d_2 + W_2 d_1)}{1+\pi^2 W_{12}^2}\right) \times \frac{1+\pi^2 W_{12}^2}{\pi(W_1 d_1 + W_2 d_2)}} \quad . \qquad (6)$$

Lorsque l'intensité du couplage W_{12} entre les deux continuums varie, les profils existant dans les spectres d'absorption se modifient. En effet les trois paramètres caractéristiques de la résonance - position, largeur et paramètre q - dépendent de W_{12} . Dans le cas de continuums plats, sans effet de bord et non couplés, le paramètre q est donné par

$$q_0 = D/\pi(W_1 d_1 + W_2 d_2) \quad .$$

Lorsque la transition $|g\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$ est permise ($D \neq 0$ et $q_0 \neq 0$), si W_{12} croît , le paramètre q varie de façon non monotone et présente un extremum égal à $q_m = q_0(1-(W_{12}^m)^2)$ pour la valeur caractéristique du couplage $W_{12}^m = \frac{W_1 d_2 + W_2 d_1}{2D}$.

Lorsque W_{12} devient infiniment grand, q varie selon la loi $q \sim q_0 \pi^2 W_{12}^2$ si bien que le produit $q.\Gamma$ reste constant et égal à $q_0 \Gamma_0$: le spectre présente un profil lorentzien d'autant plus étroit que $|W_{12}|$ est plus grand.

Lorsque la transition $|g\rangle \rightarrow |\varphi\rangle$ n'est pas permise, le paramètre q_0 est nul. En l'absence de couplage entre les deux continuums, la résonance apparaît comme un "trou" d'absorption ou une "fenêtre de transmission" dans le spectre. L'existence d'un couplage entre les deux continuums modifie de façon spectaculaire le spectre d'absorption. En effet, le paramètre q est proportionnel à W_{12} . Pour un couplage W_{12} suffisamment intense, $|q|$ est très grand : le spectre présente une résonance apparaissant comme un pic d'émission ayant un profil lorentzien, de largeur variant comme $1/W_{12}^2$.

2.1.2.b Spectre de photoionisation Stark du rubidium. Perturbation due à l'interaction spin-orbite.

Reprenons l'interprétation des résonances observées dans le spectre de photoionisation de l'état $5\,^2P_{3/2}\ m_\ell=1\ m_s=+1/2$ de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique. Dans les paragraphes II.3.2.3 et III.1.2.2 nous avons négligé les effets associés à l'interaction spin-orbite W_{12} qui couple les continuums (E , n_1 , m_ℓ , $m_s=+1/2$) et

(E , n_1 , m_ℓ , $m_s = -1/2$). Cette hypothèse est valable dans la mesure où l'interaction spin-orbite est une interaction faible devant l'interaction électrostatique associée au caractère non coulombien du potentiel central. De plus il s'agit d'une interaction à courte portée ($1/r^3$ où r désigne la distance entre le noyau et l'electron optique) n'agissant qu'au voisinage du noyau et affectant peu les états du continuum. Dans ce modèle le continuum $m_s = -1/2$ ne peut être atteint directement par absorption à partir de l'état $|g\rangle$, c'est-à-dire de l'état $5\ ^2P_{3/2}\ m_\ell = 1\ m_s = +1/2$ $(d_2 = 0)$.

Dans un premier temps on peut étudier séparément les caractéristiques (Γ, Δ, q) de chacune des résonances correspondant soit aux états $|\varphi^+\rangle$ de nombres quantiques (n , n_1 , m_ℓ , $m_s = 1/2$), soit aux états $|\varphi^-\rangle$ (n , n_1 , m_ℓ , $m_s = -1/2$). Un état $|\varphi^+\rangle$ peut être excité directement à partir de l'état $5\ ^2P_{3/2}$: D est non nul. Le couplage W_2 avec le continuum $|\varphi_E^-\rangle$ caractérisé par (E , n_1 , m_ℓ , $m_s = -1/2$) dû à l'interaction spin-orbite est plus faible que le couplage W_1 avec le continuum $|\varphi_E^+\rangle$ dû à l'interaction coulombienne. Le couplage spin-orbite entre les continuums, W_{12} , modifie le paramètre q_+ associé à la résonance $|\varphi^+\rangle$ considérée isolément :

$$q_+ = q_{0+}\left(1 - \pi \frac{W_{12} \cdot W_2}{q_{0_+}\ W_2} + \pi^2\ W_{12}^2\right)$$

où $q_{0+} = \dfrac{D}{\pi\ W_1 d_1}$ est le paramètre de Fano de cette résonance quand $W_{12} = 0$. La modification est du même ordre de grandeur que celle concernant la largeur $\Gamma_+ \approx \Gamma_0(1 - \pi^2\ W_{12}^2)$: elle fait intervenir l'interaction spin-orbite comme une correction du deuxième ordre. Un état $|\varphi^-\rangle$ ne peut être atteint directement à partir de l'état $|g\rangle$: $D=0$

si bien que le paramètre q_{0-} est nul si on néglige le couplage entre les continuums. Pour la résonance associée à cet état, W_1 représente le terme de couplage spin-orbite avec le continuum $|\varphi_E^+\rangle$ et W_2 représente le terme d'interaction électrostatique avec le continuum $|\varphi_E^-\rangle$. Quand les deux continuums sont eux-mêmes couplés par l'interaction W_{12}, le paramètre de Fano de la résonance est : $q_- = -\pi \frac{W_{12}}{W_1} . W_2$.

Ce paramètre est, en première approximation, indépendant de l'intensité du couplage spin-orbite, mais dépend du défaut quantique par le terme W_2.

Nous avons déjà montré (§.II.3.2) qu'il est impossible d'analyser le spectre de photoionisation Stark de l'atome de rubidium en étudiant séparément les différentes résonances. Reprenant le modèle déjà étudié qui comporte trois états discrets et deux continuums (§.III.1.2.2), nous pouvons évaluer un ordre de grandeur de l'interaction spin-orbite W_{12} qui couple les deux continuums, en fonction des valeurs des autres paramètres (cf. Figures III-8 et 9).

Dans l'étude de l'effet Stark de l'hydrogène, le spectre de H_0 est un spectre continu, ce qui traduit le phénomène d'ionisation par champ. Chaque état du spectre de l'hamiltonien H_0 correspondant à un moment magnétique de spin $m_s = 1/2$ ou $m_s = -1/2$ peut être représenté par une fonction d'onde qui s'écrit au voisinage du noyau sous la forme [49] : $\varphi_E^{\pm}(r) = \sqrt{c^{\pm}(E)}\, f_{\pm}(r)$ où $c^{\pm}(E)$ est la densité d'états d'énergie E, $m_s = \pm 1/2$ et $f_{\pm}(r)$ est une fonction des coordonnées et du spin, indépendante de l'énergie E.

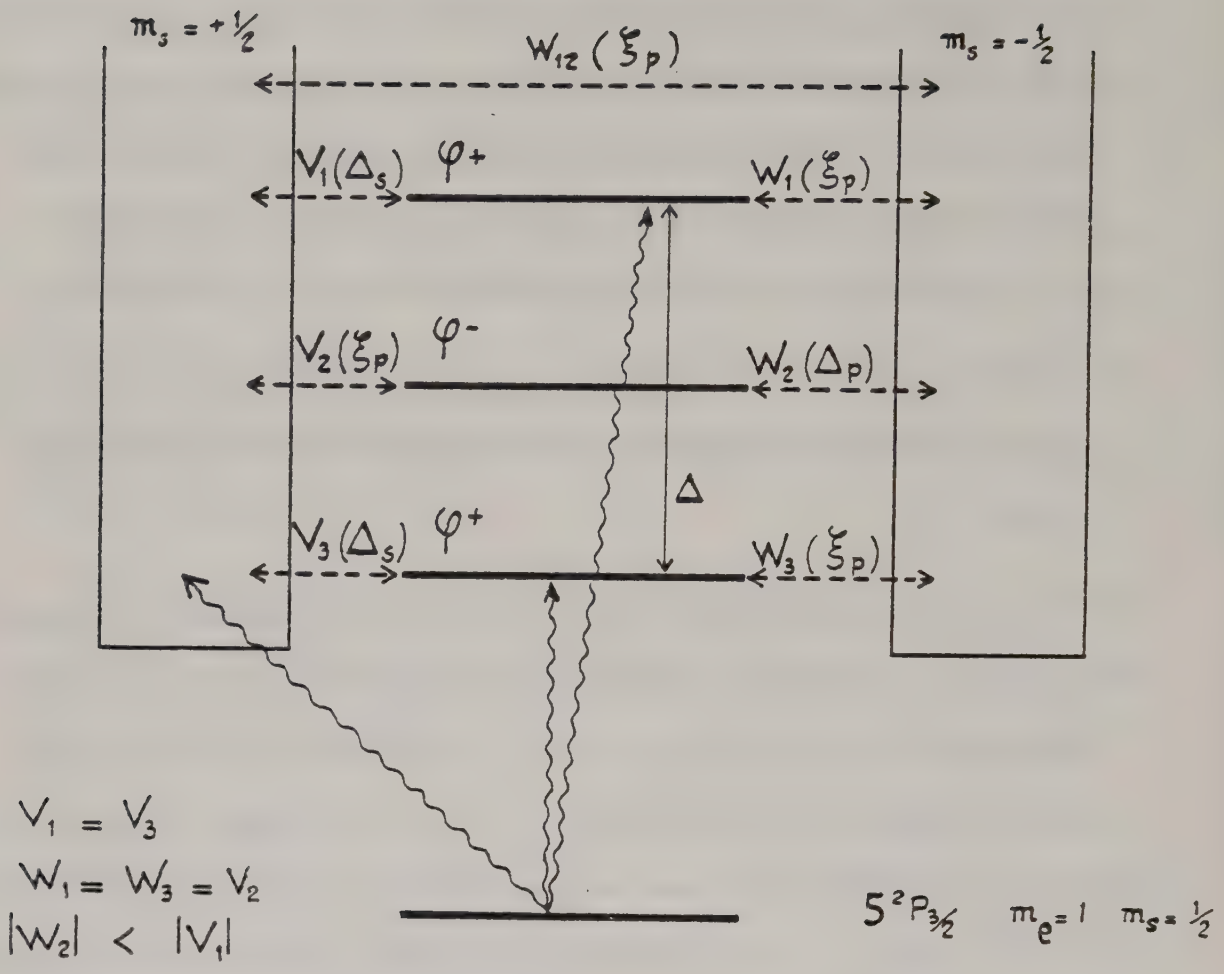


FIGURE III-8

Spectre de photoionisation de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique pour des polarisations $\sigma^+\sigma^-$ du rayonnement excitateur et du rayonnement photoionisant. Rôle joué par le couplage W_{12} entre les deux continuums.

Δ_s défaut quantique des états $\ell=0$

ξ_p interaction spin-orbite des états $\ell=1$

φ^+ état discret $m_\ell=0$ $m_s=1/2$

φ^- état discret $m_\ell=1$ $m_s=-1/2$

Si l'ionisation par champ est faible (état de nombre quantique parabolique n_1 élevé), l'état est quasi-discret. La densité d'états présente alors une résonance lorentzienne de largeur $\Gamma_{\pm}$ centrée en $E_{\pm}$. Cette résonance est associée à l'état φ_+ (ou φ_-) introduit précédemment. Si l'ionisation par champ est importante, l'état est élargi : on pourra considérer que l'ensemble des états (par exemple $m_s = -1/2$) forme un continuum si la largeur de ces états est de l'ordre de grandeur de leur espacement en énergie. Celui-ci, noté Δ, est donné par la périodicité des résonances φ^- (ou φ^+) dans le spectre. L'interaction spin-orbite couple les états correspondant à des nombres quantiques m_s qui diffèrent au plus d'une unité. Cette interaction étant à courte portée (en $\frac{1}{r^3}$) elle ne fait intervenir en première approximation que les fonctions d'onde au voisinage du noyau. L'élément de matrice de couplage s'écrit :

$$\langle \varphi_{E'}^{+} | \Lambda | \varphi_{E}^{-} \rangle = \sqrt{c_-(E)}\,\sqrt{c_+(E')}\;\xi_{s.0} \quad .$$

Sa dépendance en énergie ne provient que des termes de densité d'états. La grandeur $\xi_{s.0}$ qui caractérise le couplage est indépendante de l'énergie et par conséquent des largeurs des états couplés. Le couplage entre états du continuum a donc pour élément de matrice au voisinage des deux résonances φ^- et φ^+

$$\langle \varphi_{E'}^{+} | \Lambda | \varphi_{E}^{-} \rangle = \frac{\xi_{s.0}}{\pi} \left\{ \frac{\Gamma_-/2}{(E-E_-)^2 + (\frac{\Gamma_-}{2})^2} \times \frac{\Gamma_+/2}{(E'-E_+)^2 + (\frac{\Gamma_+}{2})^2} \right\}^{1/2} \quad .$$

Si les largeurs Γ_+ et Γ_- sont grandes, de l'ordre de Δ, on pourra considérer que cet élément de matrice est pratiquement indépendant de l'énergie :

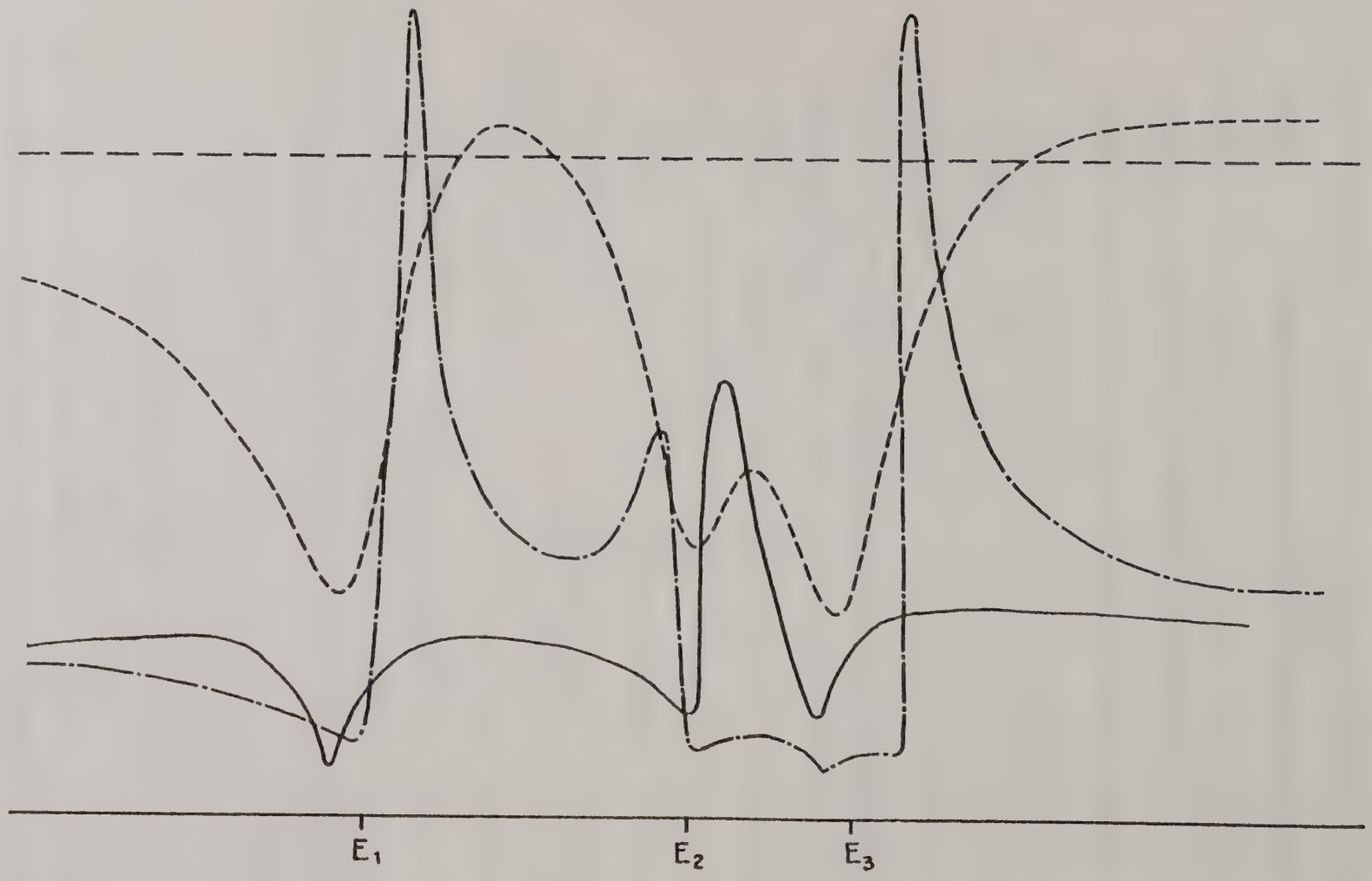


FIGURE III-9 : Spectre d'absorption dans un système comportant trois niveaux discrets couplés à deux continuums : Influence du couplage entre les deux continuums.

$E_1 = 40$ $V_1 = 0.70711$ $q_1 = 0.3183$ $W_1 = 0.5$ ----- $W_{12} = 0$ - - - fond continu

$E_2 = 50$ $V_2 = 0.5$ $q_2 = 0.$ $W_2 = -0.5$ ——— $W_{12} = 0.5$

$E_3 = 55$ $V_3 = 0.70711$ $q_3 = 0.3183$ $W_3 = 0.5$ -.-.- $W_{12} = -0.5$

$$W_{12}^2 = |\langle\varphi_{E'}^+, |\Lambda|\varphi_E^-\rangle|^2 = \frac{\xi_{s.0}^2}{\pi^2} \cdot \frac{2}{\Gamma_+} \cdot \frac{2}{\Gamma_-} \sim \frac{\xi_{s.0}^2}{\pi^2 \Delta^2}$$

et W_{12} représente l'interaction spin-orbite qui couple les continuums $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$. Si on considère maintenant le couplage d'un niveau quasi-discret φ^- avec le continuum d'états $\varphi_{E'}^+$, on peut écrire l'élément de matrice au carré de ce couplage sous la forme

$$W_2^2(E') = \int |\langle\varphi_{E'}^+, |\Lambda|\varphi_E^-\rangle|^2 \, dE$$

et par conséquent, après intégration sur le profil lorentzien de la résonance φ^-,

$$W_2^2(E') = \frac{\xi_{s.0}^2}{\pi} \cdot \frac{\Gamma_+/2}{(E'-E_+)^2 + (\frac{\Gamma_+}{2})^2} \quad .$$

En faisant toujours la même hypothèse sur la largeur de l'état φ_E^+, le couplage est indépendant de l'énergie et vaut

$$W_2^2(E') \simeq \frac{\xi_{s.0}^2}{\pi} \times \frac{1}{\Delta} \quad .$$

Ceci nous permet d'évaluer l'ordre de grandeur du couplage W_{12}, entre les continuums $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$, en fonction de la valeur choisie pour l'interaction spin-orbite couplant un état discret et un continuum associés à deux valeurs différentes du nombre quantique m_s :

$$W_{12}^2 \sim W_2^2 \times \frac{1}{\pi\Delta} \quad .$$

Nous avons vérifié que le profil n'est pas modifié lorsque l'intensité de l'interaction spin-orbite W_{12} est ainsi déterminée : avec les valeurs numériques choisies dans le modèle d du §.1.2.2

$$W_{12} \sim 0,0728 \quad \text{(unités arbitraires)}.$$

Il n'en serait pas ainsi si l'interaction W_{12} était beaucoup

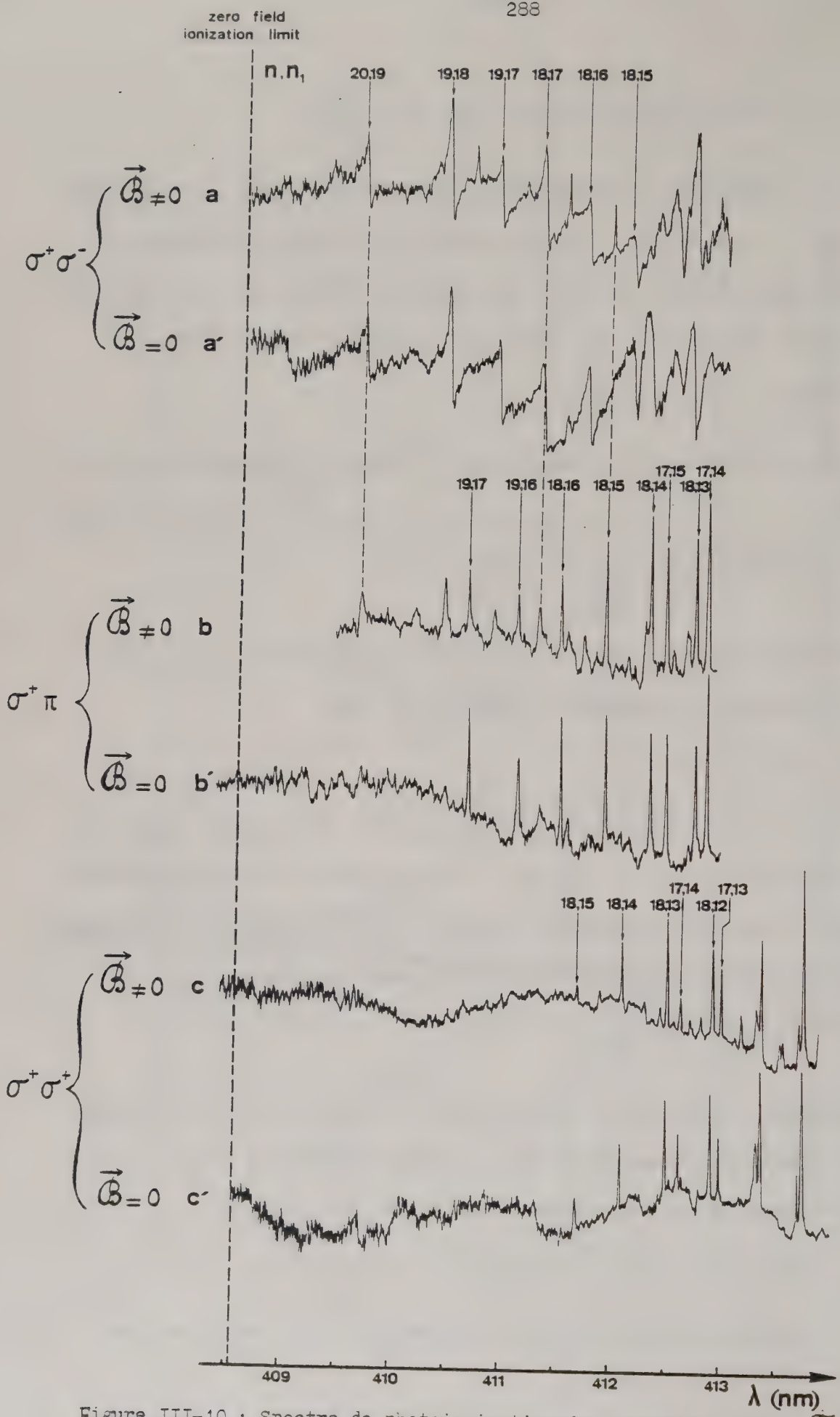


Figure III-10 : Spectre de photoionisation de l'atome de sodium $\mathcal{F}$ = 9950 V/cm pour différentes polarisations des rayonnements excitateur et photoionisant .

plus intense. La Figure (9) présente la modification apportée au profil dans le cas d'un couplage relativement intense entre les deux continuums : la valeur choisie est $|W_{12}| = 0,5$. On observe alors une diminution importante de la largeur des états quasi-discrets $(1+\pi^2 W_{12}^2 \sim 3,5)$; d'autre part l'intensité du fond continu diminue dans le même rapport.

Le profil dépend des phénomènes d'interférence entre voies de photoionisation, qui sont profondément modifiées suivant le signe de l'interaction W_{12} . Mais dans les deux cas la résonance centrale, qui était associée à un trou d'absorption en l'absence du couplage entre continuums $(q_{0-}=0)$ apparaît maintenant comme une "raie d'émission" intense et étroite de profil dissymétrique. Elle est associée à un paramètre $q_- \simeq -\pi W_{12} \cdot \frac{W_2}{W_1}$: $q_- = \mp 1,57$ suivant que $W_{12} = \pm 0,5$.

2.2.2.c Spectre de photoionisation Stark du sodium.
Perturbation due au champ magnétique terrestre.

L'étude expérimentale du spectre de photoionisation de l'état $3\,^2P_{3/2}\ m_\ell=1\ m_s=1/2$ du sodium en présence d'un champ électrique, a été effectuée dans des conditions tout à fait analogues à celles déjà décrites et concernant l'atome de rubidium [1, 5].

Cette expérience a permis de montrer que la présence d'un champ magnétique résiduel très faible, de l'ordre de 0,8 gauss, et croisé par rapport au champ électrique, introduit des modifications très importantes dans les spectres de photoionisation. En effet, on observe dans chacun des trois spectres $\sigma^+\sigma^-$, $\sigma^+\pi$ et $\sigma^+\sigma^+$, enregistrés dans des conditions analogues à celles décrites pour le rubidium (§.II.3.2.3), deux séries

distinctes de résonances (Fig. 10a,b,c). La première est constituée de profils de Fano d'autant plus caractéristiques et plus larges que le nombre quantique m_j des états excités est plus faible. Ces résonances peuvent être identifiées dans l'approximation hydrogénoïde et sont caractérisées par les nombres quantiques n , n_1 , $m_\ell = m_j - 1/2$, $m_s = +1/2$. En plus de ces résonances, les spectres présentent des structures très fines et de profil lorentzien, qui disparaissent lorsqu'on compense avec soin le champ magnétique existant dans la zone d'interaction (Fig. 10a',b',c'). Dans le cas de l'atome de sodium, alcalin léger, l'interaction spin-orbite est négligeable et ne peut être à l'origine de la rupture de la symétrie de révolution du système autour de la direction du champ électrique. Cette rupture de symétrie provient de l'existence d'un champ magnétique résiduel, comme le montre l'expérience de façon indiscutable.

Pour un atome à un électron optique soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{B}$, l'hamiltonien perturbateur peut s'écrire sous la forme :

$$V_B = \mu_B \, (\vec{\ell} + 2\vec{s}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m^2c^2} \, (\vec{B} \wedge \vec{r})^2$$

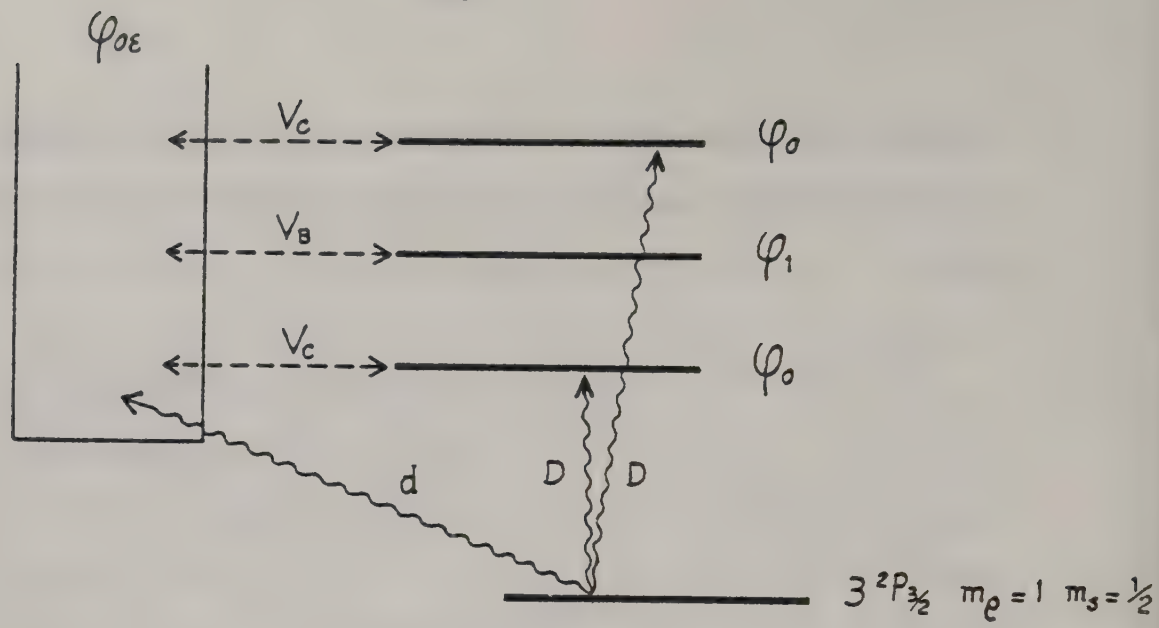
où les deux termes correspondent respectivement aux interactions paramagnétique et diamagnétique. Pour l'état $3\,^2P_{3/2}$ $F=3$ $M_F=3$, état peu excité, le terme diamagnétique est négligeable. Comme la direction du champ magnétique terrestre est quelconque par rapport à celle du champ électrique choisie comme axe de quantification, on pourrait penser que, sous l'effet de l'interaction paramagnétique, tous les atomes de sodium n'ont pas été préparés dans le sous-niveau hyperfin $F = M_F = 3$.

Cependant un calcul détaillé [1] permet de montrer que l'efficacité du pompage optique en présence du champ magnétique est de l'ordre de 99% .

Par conséquent l'apparition de résonances supplémentaires dans le spectre de photoionisation ne peut être liée qu'à la perturbation des états excités par le champ magnétique résiduel. L'hamiltonien diamagnétique dépend du degré d'excitation de l'électron optique et son intensité est de l'ordre de $\frac{e^2 B^2}{8m} n^4 a_0^2$ où n est le nombre quantique principal de l'état étudié. Le terme diamagnétique est prédominant dans l'étude des états fortement excités. Cette interaction qui ne dépend pas du spin ne peut coupler des états de nombres quantiques m_s différents. Par contre si la direction du champ magnétique ne coïncide pas avec celle de l'axe de quantification, l'hamiltonien diamagnétique peut coupler des états dont les nombres quantiques m_ℓ diffèrent au plus de deux unités.

Pour rendre compte du spectre, nous pouvons considérer un modèle constitué, comme dans le cas du rubidium, d'états Stark hydrogénoïdes quasi-discrets et d'états, élargis par champ, formant des continuums, ces états correspondant à des nombres quantiques m_ℓ différents. Si on considère que l'interaction diamagnétique V_B couple de façon prépondérante les états discrets aux continuums, le premier modèle que nous pouvons construire peut être restreint à deux séries d'états discrets couplés à un seul continuum (modèle 1 de la Fig. 11). Quand le champ magnétique est compensé, le nombre quantique m_ℓ est un bon nombre quantique qui caractérise les états discrets $|\varphi_0\rangle$ et continus $|\varphi_{0E}\rangle$

Modèle 1



Modèle 2

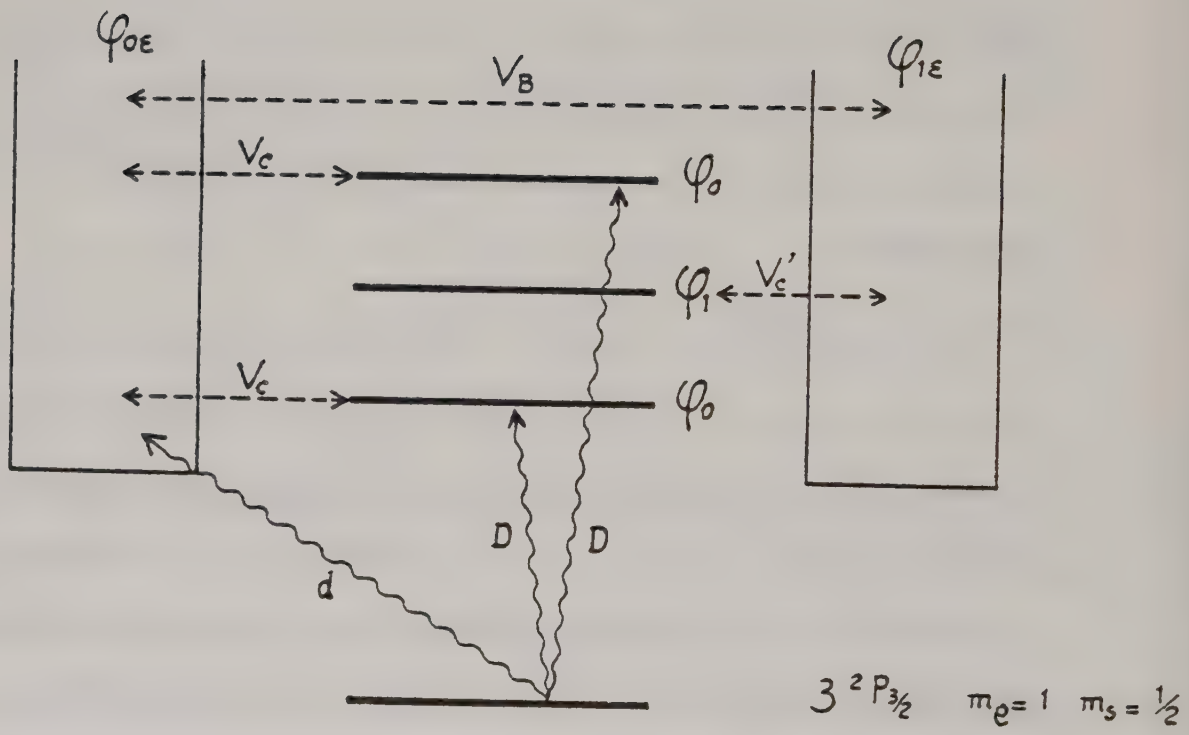


FIGURE III-11 : Spectre de photoionisation de l'atome de sodium en présence d'un champ électrique. Influence du champ magnétique terrestre.

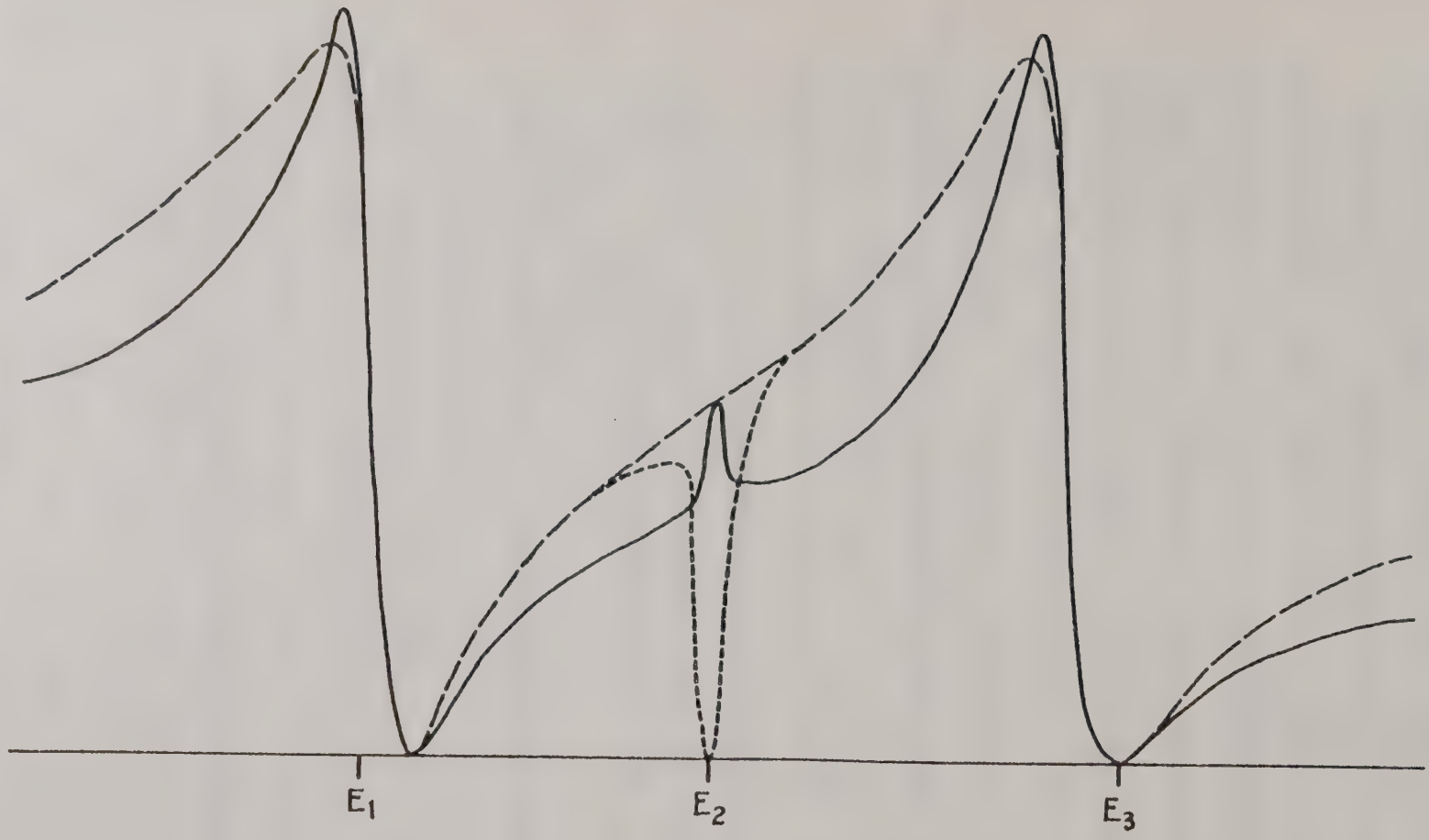
V_c interaction électrostatique — continuum $m_\ell=0 : \varphi_{0\varepsilon}$; $m_\ell=1 : \varphi_{1\varepsilon}$

V_B interaction diamagnétique — état discret $m_\ell=0 : \varphi_0$; $m_\ell=1 : \varphi_1$

d , D opérateur transition.

qui sont atteints directement à partir de l'état relais $3\,^2P_{3/2}$ $m''_\ell = +1$ $m''_s = +1/2$ (par exemple dans le cas du spectre $\sigma^+\sigma^-$, $m_\ell = 0$). Ces états sont couplés par l'interaction électrostatique V_c associée au caractère non-coulombien du potentiel central. L'interaction V_B associée au champ magnétique résiduel couple les états $|\varphi_{0E}\rangle$ du continuum aux états quasi-discrets $|\varphi_1\rangle$ associés à une valeur m'_ℓ différente de m_ℓ et vérifiant $|m'_\ell - m_\ell| \leqslant 2$. Dans ce modèle sous introduisons deux états de type $|\varphi_0\rangle$ encadrant un état de type $|\varphi_1\rangle$. Celui-ci ne peut pas être atteint directement par la transition : c'est pourquoi on observe sur le spectre, représenté à la Figure 12 (courbe en trait interrompu), en plus des deux profils de Fano associés aux états $|\varphi_0\rangle$, un "trou d'absorption" correspondant à l'état $|\varphi_1\rangle$. Un tel modèle ne permet donc pas de rendre compte des profils observés dans les spectres expérimentaux pour lesquels les raies parasites apparaissent comme des "raies d'émission". Cette conclusion n'est pas modifiée si on introduit dans le modèle le continuum $|\varphi_{1E}\rangle$, de nombre quantique m'_ℓ ; ce continuum est couplé aux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_0\rangle$ (par respectivement l'interaction V_c et V_B) (cf. §.1.2.2).

En fait l'interaction diamagnétique est une interaction à longue portée $(\alpha\, r^2)$ et on peut penser qu'elle induit des couplages très importants entre états du continuum pour lesquels les fonctions d'onde s'étendent loin du noyau. Par contre les effets dus au couplage entre états discrets et états du continuum doivent être de moindre importance, puisque le recouvrement des fonctions d'onde de ces deux types d'états n'est important qu'au voisinage du noyau. De plus, comme nous l'avons



$E_1 = -5$ état $m_\ell = 0$

$E_2 = 0$ état $m_\ell = 1$

$E_3 = +5$ état $m_\ell = 0$

$q_1 = q_3 = 1$

$q_2 = 0$

FIGURE III-12 : Spectre de photoionisation de l'atome de sodium en présence d'un champ électrique pour des polarisations $\sigma^+\sigma^-$. Influence du champ magnétique terrestre.

Profil calculé $\vec{B} = 0$ - - - -

$\vec{B} \neq 0$ ——— Modèle à 2 continuums couplés par le champ magnétique terrestre $V_c = 0.5$ $V'_c = 0.25$ $V_B = 0.2$

$\vec{B} \neq 0$ ----- Modèle à 1 continuum $V_c = 0.5$ $V_B = 0.25$ (unités arbitraires)

vu au paragraphe III.1.1 la densité de probabilité de présence au voisinage du noyau, pour un état du spectre continu, diminue très fortement lorsque les continuums sont fortement perturbés. C'est pourquoi nous construisons un deuxième modèle (modèle 2 de la Fig. 11) pour lequel les deux continuums $|\varphi_{0E}\rangle$ et $|\varphi_{1E}\rangle$, correspondant à des états de m_ℓ différents, sont couplés par l'interaction diamagnétique V_B. Dans une première approximation, les couplages entre états discrets et continuum correspondant à des états de m_ℓ différents (couplage diamagnétique) sont considérés comme négligeables ; les couplages entre états de même nombre quantique m_ℓ correspondent à l'interaction électrostatique et sont importants. Quand le champ magnétique résiduel est compensé, l'interaction diamagnétique s'annule et le système se ramène à un système de deux niveaux discrets $|\varphi_0\rangle$ couplés au seul continuum $|\varphi_{0E}\rangle$. Le profil correspondant (Fig. 12 pour $\vec{B}=0$) présente deux profils asymétriques semblables à ceux du spectre $\sigma^+\sigma^-$ (Fig. 10 courbe a') au voisinage de la longueur d'onde $\lambda = 411$ nm du rayonnement photoionisant. En présence du champ magnétique résiduel (Fig. 12 courbe en trait plein) le spectre présente une résonance supplémentaire étroite apparaissant comme un "pic d'émission" symétrique et correspondant à l'état discret φ_1 : le paramètre associé à cette résonance considérée comme isolée, est infiniment grand. Les profils des résonances associées aux états discrets $|\varphi_0\rangle$ ne sont pas modifiés de façon sensible par l'introduction du couplage V_B. Si on introduit dans ce modèle des couplages V_B peu intenses entre états ($|\varphi_0\rangle$ et $|\varphi_{1\varepsilon}\rangle$) et ($|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_{0\varepsilon}\rangle$), l'allure du spectre ne change pas : seule l'intensité de la résonance φ_1 croît légèrement.

Nous rendons compte ainsi de l'importance de l'interaction diamagnétique. Celle-ci, qui est à longue portée, couple les états du spectre continu avec une intensité notable même si le champ magnétique est faible ($B \simeq 0{,}8$ Gauss). Elle se manifeste par l'apparition de résonances supplémentaires étroites dans le spectre de photoionisation Stark du sodium. Par contre dans le cas du spectre du rubidium c'est l'interaction spin-orbite qui est prépondérante ; c'est une interaction qui est à très courte portée : elle ne modifie donc pas de façon sensible les fonctions d'onde du spectre continu. Alors que les effets du champ magnétique terrestre se manifestent de façon spectaculaire par l'apparition de nouvelles structures dans le spectre du sodium, on n'a pas pu mettre en évidence de façon aussi marquée ces effets dans le cas du rudibium, car ils apparaissent dans des domaines d'énergie où le spectre est déjà profondément modifié par les effets de l'interaction spin-orbite.

Cette étude montre qu'il est très délicat d'interpréter qualitativement les structures observées dans les spectres de photoionisation, en particulier lorsque plusieurs continuums sont en jeu. En effet, une interaction qui couple faiblement des états discrets peut modifier de façon très importante les états du spectre continu et changer totalement les structures observées dans les spectres.

2.1.3 Evolution au cours du temps. Désexcitation d'un état autoionisé pour lequel il y a compétition entre l'autoionisation et l'émission spontanée.

Reprenant l'analyse du système - comportant un état discret $|\varphi\rangle$ couplé aux deux continuums en interaction $|\varphi_E^1\rangle$ et $|\varphi_E^2\rangle$ - nous nous

proposons d'étudier l'évolution au cours du temps, en supposant qu'à l'instant initial $t=0$ le système a été préparé dans l'état $|\varphi\rangle$. L'application du formalisme de la résolvante est particulièrement bien adaptée à une telle étude [20, 31].

En utilisant la relation (I.1.6) liant les résolvantes $G(z)$ et $G_0(z)$ associées aux hamiltoniens H et H_0

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)\, V\, G(z)$$

et la relation de fermeture

$$1 = |\varphi\rangle\langle\varphi| + \sum_{i=1}^{2} \int dE\ |\varphi_E^i\rangle\langle\varphi_E^i|$$

et en se rappelant que les éléments de matrice non nuls de la perturbation V connectent $|\varphi\rangle$ à $|\varphi_E^1\rangle$ ou $|\varphi_E^2\rangle$, et $|\varphi_E^1\rangle$ à $|\varphi_{E'}^2\rangle$, on peut montrer que les éléments de matrice de l'opérateur $G(z)$ sont solutions du système

$$(z-E_\varphi)\ \langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle = 1 + \sum_{i=1}^{2} \int d\varepsilon\ W_i(\varepsilon)\ \langle\varphi_\varepsilon^i|G(z)|\varphi\rangle$$

$$(z-E)\ \langle\varphi_E^1|G(z)|\varphi\rangle = W_1(E)\ \langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle + \int d\varepsilon\ W_{12}(E,\varepsilon)\ \langle\varphi_\varepsilon^2|G(z)|\varphi\rangle$$

$$(z-E)\ \langle\varphi_E^2|G(z)|\varphi\rangle = W_2(E)\ \langle\varphi|G(z)|\varphi\rangle + \int d\varepsilon\ W_{21}(E,\varepsilon)\ \langle\varphi_\varepsilon^1|G(z)|\varphi\rangle\ .$$

Ces équations ne sont pas solubles directement dans le cas général, du fait du couplage $W_{12}(\varepsilon,\varepsilon')$ entre les deux continuums. Cependant si on suppose, comme précédemment, que les différents éléments de matrice se factorisent, on peut résoudre le système.

Si on définit les intégrales I_i par la relation

$$I_i(E) = \lim_{\lambda \to 0_+} \int d\varepsilon \; v_i(\varepsilon) \; \langle \varphi_\varepsilon^i | G(E + i\lambda) | \varphi \rangle$$

et si on utilise la relation

$$\lim_{\lambda \to 0_+} \int \frac{v_i^2(\varepsilon)}{E + i\lambda - \varepsilon} \, d\varepsilon = F_i(E) - i\pi v_i^2(E) = X_i(E)$$

on peut montrer que les intégrales $I_i(E)$ sont solutions du système

$$\begin{cases} I_1 - X_1 \, W \, I_2 = X_1 \, V_1 \, \langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle \\ -X_2 \, W \, I_1 + I_2 = X_2 \, V_2 \, \langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle \end{cases} .$$

Les éléments de matrice du propagateur retardé $G^+(E)$ sont égaux à

$$\langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle = \left(E - E_\varphi - \frac{V_1^2 \, X_1(E) + V_2^2 \, X_2(E) + 2W \, X_1(E) \, X_2(E) \, V_1 V_2}{1 - X_1(E) \, X_2(E) \, W^2} \right)^{-1} \tag{7a}$$

$$\langle \varphi_\varepsilon^1 | G^+(E) | \varphi \rangle = \left(\frac{PP}{E - \varepsilon} - i\pi\delta(E - \varepsilon) \right) \times \left(\frac{V_1 + W \, V_2 \, X_2(E)}{1 - X_1(E) \, X_2(E) \, W^2} \right) v_1(\varepsilon) \; \langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle \tag{8a}$$

et une relation analogue pour $\langle \varphi_\varepsilon^2 | G^+(E) | \varphi \rangle$.

Dans le <u>cas de continuums plats et sans effet de bord</u>, $F_i(E) = 0$.

On peut alors écrire

$$\langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle = \left(E - E_\varphi + \frac{2\pi^2 W_1 W_{12} W_2}{1 + \pi^2 W_{12}^2} + i\pi \frac{W_1^2 + W_2^2}{1 + \pi^2 W_{12}^2} \right)^{-1} \tag{7b}$$

et $$\langle \varphi_\varepsilon^1 | G^+(E) | \varphi \rangle = \left(\frac{PP}{E - \varepsilon} - i\pi\delta(E - \varepsilon) \right) \cdot \left(\frac{W_1 - i\pi W_{12} \cdot W_2}{1 + \pi^2 W_{12}^2} \right) \langle \varphi | G^+(E) | \varphi \rangle \; . \tag{8b}$$

On retrouve dans l'expression (7b) le terme de déplacement $\Delta(E_\varphi)$ de l'état discret dû au couplage entre les continuums, ainsi que la largeur

de l'état autoionisé modifiée par ce couplage :

$$\Gamma = 2\pi \frac{W_1^2 + W_2^2}{1 + \pi^2 W_{12}^2} \quad .$$

Soit $|\Psi(t)\rangle\rangle$ l'état du système à l'instant t, quand il a été préparé à $t=0$ dans l'état $|\varphi\rangle$; on peut développer $|\Psi(t)\rangle\rangle$ sur la base des états de H_0 sous la forme

$$|\Psi(t)\rangle\rangle = a_\varphi(t)\ |\varphi\rangle + \sum_{i=1}^{2} \int dE\ a_{iE}(t)\ |\varphi_E^i\rangle \quad .$$

L'évolution au cours du temps de la population de l'état $|\varphi\rangle$, $|a_\varphi(t)|^2$, est celle d'un état élargi, d'énergie $E_R = E_\varphi + \Delta(E_\varphi)$ et de largeur Γ

$$a_\varphi(t) = e^{-i E_R t}\ e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \quad . \qquad (9a)$$

L'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état $|\varphi_\varepsilon^i\rangle$ du continuum i est donnée par

$$a_{i\varepsilon}(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dE\ \langle\varphi_\varepsilon^i|G^+(E)|\varphi\rangle\ e^{-iEt} \qquad \text{soit,}$$

$$a_{i\varepsilon}(t) = \frac{W_1 - i\pi W_2 W_{12}}{1 + \pi^2 W_{12}^2} \times \frac{1}{E_R - \varepsilon + i\frac{\Gamma}{2}} \left(e^{-i E_R t}\ e^{-\frac{\Gamma}{2}t} - e^{-i\varepsilon t}\right) . \qquad (9b)$$

Au bout d'un temps très long, la dépendance en énergie du spectre de "photoélectrons" (cf. §.II.1.6) dans le continuum $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ est donnée par

$$J_{1\infty}(E) = \lim_{t\to\infty} |a_{1E}(t)|^2 = \frac{W_1^2 + \pi^2 W_{12}^2 \cdot W_2^2}{(1 + \pi^2 W_{12}^2)^2} \times \frac{1}{(E - E_R)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad .$$

Pour le continuum $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ on obtient une expression analogue pour $J_{2\infty}(E)$ en changeant les indices 1 et 2. Quel que soit le continuum considéré, la dépendance en énergie du "spectre de photoélectrons" présente le même profil lorentzien, centré en E_R et de largeur Γ ; la hauteur du

profil dépend du continuum considéré : ainsi pour le continuum 1, la hauteur H_1 est

$$H_1 = \frac{W_1^2 + \pi^2\, W_{12}^2 \cdot W_2^2}{\pi^2\,(W_1^2 + W_2^2)^2} \quad ,$$

et la probabilité N_1 pour qu'un "photoélectron" soit émis dans un état d'énergie quelconque dans le continuum 1 est

$$N_1 = \frac{W_1^2 + \pi^2\, W_{12}^2 \cdot W_2^2}{(1 + \pi^2\, W_{12}^2)(W_1^2 + W_2^2)} \quad .$$

Quand le couplage W_{12} entre les continuums devient très grand, le profil lorentzien devient de plus en plus étroit en même temps que sa hauteur augmente. Ceci traduit la "stabilisation" de l'état $|\varphi\rangle$ dont la largeur d'"autoionisation" tend vers 0 quand W_{12} augmente. Le temps caractéristique $\frac{1}{\Gamma}$ devient de plus en plus grand et le niveau $|\varphi\rangle$ se dépeuple de plus en plus lentement. Il s'agit d'une stabilisation "relative", car si on attend un temps très long devant $\frac{1}{\Gamma}$ le niveau $|\varphi\rangle$ se vide complètement : la probabilité pour qu'un "photoélectron" soit émis dans le continuum 1 est égale à $N_1 \approx \frac{W_2^2}{W_1^2 + W_2^2}$ quand $W_{12} \gg 1$. On note que cette quantité est proportionnelle à W_2^2 , intensité du couplage avec l'autre continuum !

A l'instant t la population totale $P_1(t)$ du continuum 1 est égale à

$$P_1(t) = \int |a_{1\varepsilon}(t)|^2\, d\varepsilon = \frac{W_1^2 + \pi^2\, W_{12}^2 \cdot W_2^2}{(1 + \pi^2\, W_{12}^2)^2} \times \frac{2\pi}{\Gamma}\,(1 - e^{-\Gamma t}) \quad ,$$

c'est-à-dire $P_1(t) = N_1\,(1 - e^{-\Gamma t})$. (10)

Pour des temps t petits devant $\frac{1}{\Gamma}$ (et cette condition est très facile

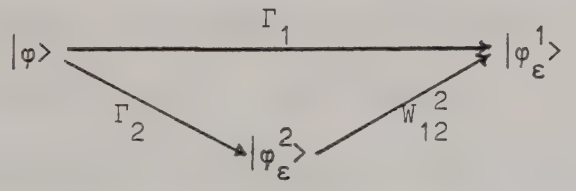
à réaliser quand W_{12} devient très grand) on peut définir un taux d'ionisation par unité de temps qui vaut

$$\frac{d P_1}{dt} = \Gamma N_1 \quad .$$

La variation au cours du temps de la population des deux continuums suit la même loi exponentielle, de constante de temps Γ^{-1}. Le rapport de branchement ρ des deux continuums ne dépend pas du temps et est donné par

$$\rho_{1/2} = \frac{P_1(t)}{P_2(t)} = \frac{W_1^2 + \pi^2 W_{12}^2 W_2^2}{W_2^2 + \pi^2 W_{12}^2 W_1^2} \quad .$$

Lorsque les deux continuums ne sont que très faiblement couplés $\pi^2 W_{12}^2 \ll 1$, $\rho_{1/2} \simeq \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}$ où $\Gamma_1 = 2\pi W_1^2$ et $\Gamma_2 = 2\pi W_2^2$ représentent les taux d'"ionisation" par unité de temps du niveau $|\varphi\rangle$ vers les continuums 1 ou 2, donnés par la règle d'or de Fermi : le rapport de branchement est égal au rapport des probabilités d'ionisation vers chacun des continuums. Lorsque le couplage W_{12} n'est pas négligeable, il apparaît des phénomènes d'interférence entre les deux processus possibles associés à l'"ionisation" vers un continuum donné $|\varphi_\varepsilon^i\rangle$. Le premier processus est le processus direct de probabilité proportionnelle à Γ_i . Le second est un processus indirect par l'intermédiaire du second continuum $|\varphi_\varepsilon^j\rangle$: la probabilité est proportionnelle à $W_{12}^2 \Gamma_j$



Lorsque les deux continuums sont très fortement couplés, $\pi^2 W_{12}^2 \gg 1$, les processus indirects sont prépondérants, si bien que le rapport

$\rho_{1/2} \simeq \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}$ est le rapport inverse de celui observé dans le cas de continuums non couplés.

Nous illustrons cette discussion sur l'exemple de la dépopulation d'un système atomique A initialement dans l'état autoionisé $|\varphi\rangle$ pouvant également se désexciter par émission spontanée, laissant l'atome dans un état final $|f\rangle$ [31]. Le processus de dépopulation associé à l'autoionisation conduit à un ion A^+ dans l'état i et un photoélectron d'énergie ε_1 : $|\varphi^1_\varepsilon\rangle = |A^+ i, \varepsilon_1\rangle$: ce processus est caractérisé par Γ_a, la largeur d'autoionisation de l'état $|\varphi\rangle$. L'émission spontanée d'un photon est associée à la transition vers le continuum $|\varphi^2_\varepsilon\rangle = |A f, \nu_2\rangle$ où $h\nu_2 = \varepsilon$: ce processus est caractérisé par la largeur "naturelle" Γ_r. Le facteur $N_1 = \frac{\Gamma_a + \pi^2 W_{12}^2 \Gamma_r}{1 + \pi^2 W_{12}^2}$ qui apparaît dans l'étude de l'évolution au cours du temps de l'état d'autoionisation du système, tient compte des processus d'autoionisation directe (Γ_a) et d'autoionisation indirecte $(\pi^2 W_{12}^2 \Gamma_r)$. Ce processus indirect peut être décrit comme l'émission spontanée d'un photon $(\propto \Gamma_r)$ accompagnée de la transition vers l'état final f ; ce photon est réabsorbé, donnant lieu à la photoionisation de l'état f $(\propto W_{12}^2)$. Le dénominateur $(1 + \pi^2 W_{12}^2)$ traduit la diminution du taux d'ionisation due à la recombinaison radiative. De même dans le facteur $(\Gamma_r + \pi^2 W_{12}^2 \Gamma_a)/(1 + \pi^2 W_{12}^2)$ qui caractérise l'émission spontanée, il apparaît, à côté du processus direct (Γ_r), la désexcitation indirecte $(\pi^2 W_{12}^2 \Gamma_a)$ par autoionisation suivie de recombinaison radiative. Le dénominateur $1 + \pi^2 W_{12}^2$ traduit cette fois la diminution du taux de photons émis. Une partie de ceux-ci est réabsorbée : il y a alors photoionisation de l'état f .

En conclusion, nous avons vu que lorsque les continuums sont couplés, il est impossible de traiter de façon isolée les différents processus d'ionisation. En effet les phénomènes d'interférence entre les processus directs et indirects, modifient notablement l'évolution du système au cours du temps. En particulier les rapports de branchement varient beaucoup lorsque le couplage W_{12} entre les deux continuums croît. Par exemple, quand le niveau $|\varphi\rangle$ n'est pas couplé au continuum 2, $(W_2=0)$, la population totale de celui-ci, au bout d'un temps infiniment grand, croît, si W_{12} croît

$$\lim_{t\to+\infty} P_2(t) = \frac{\pi^2 W_{12}^2}{1+W_{12}^2 \pi^2} \quad .$$

Si à l'instant initial on prépare un atome dans un état autoionisé pour lequel le déclin radiatif est négligeable, et si pour l'ion correspondant la probabilité de recombinaison radiative est très grande, au bout d'un temps infiniment grand on retrouvera le système dans l'état de l'atome neutre, résultat de la recombinaison radiative. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre sur l'étude plus détaillée des rapports de branchement.

2.2 Système comportant N états discrets couplés à M continuums en interaction.

Jusqu'à présent nous n'avons étudié explicitement que le cas simple correspondant à un seul état discret couplé à deux continuums en interaction. Dans ce paragraphe, nous montrons que les résultats obtenus peuvent se généraliser dans le cas d'un système comportant N états discrets couplés à M continuums en interaction.

L'ensemble des états propres de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 comporte N états discrets $|\varphi_i\rangle$ d'énergie E_i, et M continuums $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$. L'interaction résiduelle V présente dans l'hamiltonien total $H = H_0 + V$ couple tous ces états entre eux. Nous supposons de plus, que les éléments de matrice de V, faisant intervenir des états du continuum, sont factorisables. C'est le cas, en particulier, quand l'interaction V est à courte portée et, qu'au voisinage du noyau, on peut caractériser les fonctions d'onde non perturbées $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$ par une densité d'états $v_\alpha^2(\varepsilon)$. Les différents éléments de matrice de V sont notés de la façon suivante :

$$\langle\varphi_i|V|\varphi_j\rangle = V_{ij}$$

$$\langle\varphi_\varepsilon^\alpha|V|\varphi_i\rangle = V_{\alpha i}\, v_\alpha(\varepsilon)$$

$$\langle\varphi_\varepsilon^\alpha|V|\varphi_{\varepsilon'}^\beta\rangle = W_{\alpha\beta}\, v_\alpha(\varepsilon)\, v_\beta(\varepsilon') \quad .$$

Ces éléments de matrice sont choisis réels.

Dans les Appendices III-C et III-D nous construisons les états propres $|\Psi_E^\lambda)$ du système total en utilisant le formalisme de Fano.

2.2.1 Méthode de la résolvante. Hamiltonien effectif.

En utilisant le formalisme de la résolvante et en supposant qu'à l'instant initial le système est préparé dans l'état $|\varphi_j\rangle$, on peut calculer les éléments de matrice de la résolvante $G(z)$. En procédant comme au paragraphe précédent, on peut montrer que les éléments de matrice de $G(z)$ sont solutions de l'ensemble des deux systèmes de N et M équations :

$i = 1$ à N

$$\delta_{ij} = \sum_{k=1}^{N} [(z - E_k)\, \delta_{ik} - V_{ik}]\, G_{k,j} - \sum_{\beta=1}^{M} V_{\beta i} \int v_\beta(\varepsilon')\, G_{\beta\varepsilon',j}\, d\varepsilon' \qquad (10a)$$

$\alpha = 1$ à M

$$0 = (z - \varepsilon)\, G_{\alpha\varepsilon,j} - \sum_{k=1}^{N} V_{\alpha k}\, v_\alpha(\varepsilon)\, G_{k,j} - \sum_{\beta=1}^{M} W_{\alpha\beta}\, v_\alpha(\varepsilon) \int v_\beta(\varepsilon')\, G_{\beta\varepsilon',j}\, d\varepsilon' \qquad (10b)$$

où $G_{k,j} = \langle\varphi_k|G(z)|\varphi_j\rangle$ et $G_{\alpha\varepsilon,j} = \langle\varphi_{\alpha\varepsilon}|G(z)|\varphi_j\rangle$.

En introduisant les intégrales $X_\alpha(E)$ et $I_{\alpha,j}(E) = \int v_\alpha(\varepsilon)\, G^+_{\alpha\varepsilon,j}(E)\, d\varepsilon$ comme au paragraphe précédent, on peut écrire le système (10b) sous la forme :

$$\alpha = 1 \text{ à } M \qquad I_{\alpha,j} = X_\alpha \left[\sum_{k=1}^{N} V_{\alpha k}\, G^+_{k,j} + \sum_{\beta=1}^{M} W_{\alpha\beta}\, I_{\beta,j} \right] \qquad (10b')$$

où $G^+_{k,j} = \langle\varphi_k|G^+(E)|\varphi_j\rangle$.

Ce système d'équations (10b') est valable quel que soit l'état $|\varphi_j\rangle$ dans lequel on a préparé le système dans l'état initial. On peut alors le généraliser sous la forme matricielle

$$(\underline{\underline{1}} - \mathcal{X}\,\mathcal{W})\,\mathcal{I} = \mathcal{X}\,\mathcal{V}\,\mathcal{G}^{+d} \qquad (11)$$

où l'on a introduit les matrices :

$\mathcal{X}$	d'éléments : $x_{\alpha\beta} = X_\alpha\,\delta_{\alpha\beta}$	de dimension	$M \times M$
$\mathcal{W}$	$W_{\alpha\beta}$		$M \times M$
$\mathcal{I}$	$I_{\alpha,j}$		$M \times N$
$\mathcal{V}$	$V_{\alpha i}$		$M \times N$
$\mathcal{G}^{+d}$	$G^+_{i,j}(E)$		$N \times N$
$\underline{\underline{1}}$	$\delta_{\alpha\beta}$		$M \times M$.

En inversant l'équation matricielle (11) on obtient :

$$\mathcal{I} = (\underline{\underline{1}} - \mathcal{X}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{X}\mathcal{V}\mathcal{G}^{+d} = (\underline{\underline{1}} + \mathcal{X}\mathcal{W})(\underline{\underline{1}} - \mathcal{X}\mathcal{W}\mathcal{X}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{X}\mathcal{V}\mathcal{G}^{+d} \qquad (12)$$

soit $\mathcal{I} = -i\pi\,\mathcal{N}\mathcal{G}^{+d}$ où $\mathcal{N}$ est une matrice de dimension $M \times N$.

Tous les systèmes d'équations (10a) correspondant à des valeurs de j différentes peuvent se résoudre sous la forme matricielle en prenant $z = E + i\lambda$ où $\lambda \to 0_+$

$$\underline{\underline{1}} = (E + i\lambda)\,\underline{\underline{1}} - H_0 - P\,V\,P + i\pi\,{}^t\mathcal{V}\mathcal{N})\,\mathcal{G}^{+d} \qquad (13)$$

où $\underline{\underline{1}}$ est la matrice unité dans la base des états discrets $(N \times N)$.

En introduisant les matrices

$\mathcal{G}^{+c}_\varepsilon$ d'éléments $G^+_{\alpha\varepsilon,j}(E)$ de dimension $M \times N$ (à ε fixé)

et $\mathcal{D}_\varepsilon$ $\qquad v_\alpha(\varepsilon)\,\delta_{\alpha\beta}$ $\qquad M \times M$

on obtient à partir des équations (10b) et en utilisant la relation (11)

$$\mathcal{G}^{+c}_\varepsilon = \lim_{\lambda \to 0_+} \frac{-i\pi}{E - \varepsilon + i\lambda}\,\mathcal{D}_\varepsilon\,\mathcal{X}^{-1}\,\mathcal{N}\,\mathcal{G}^{+d} \quad . \qquad (14)$$

En général la matrice $\mathcal{N}$ dépend de l'énergie E , cependant si la variation en énergie de ses éléments de matrice peut être négligée (par exemple dans le cas de continuums plats et sans effet de bord) on peut définir à partir de la relation (13) un hamiltonien effectif. Celui-ci opère sur la seule base des états discrets et il permet d'étudier l'évolution du système à l'intérieur de ce sous-espace. Par définition on a :

$$H_{eff} = H_0 + P\,V\,P - i\pi\,{}^t\mathcal{V}\,\mathcal{N} \qquad (15a)$$

ou encore :

$$\boxed{H_{eff} = H_0 + P\,V\,P + {}^t\mathcal{V}(\underline{\underline{1}} + \mathcal{X}\mathcal{W})(\underline{\underline{1}} - \mathcal{X}\mathcal{W}\mathcal{X}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{X}\mathcal{V}} \qquad (15b)$$

Dans le cas de continuums plats dont la densité d'états est normalisée à l'unité ($v_\alpha^2(\varepsilon) \approx 1$) et quand il n'y a pas d'effet de bord, on a

$\mathcal{D}_\varepsilon = \underline{\underline{1}}$ quelle que soit l'énergie ε et

$\mathcal{X} = -i\pi\underline{\underline{1}}$

si bien que l'hamiltonien effectif prend la forme

$$\boxed{H_{eff} = H_0 + P\,V\,P - i\pi\,{}^t\mathcal{V}(\underline{\underline{1}} - i\pi\mathcal{W})(\underline{\underline{1}} + \pi^2\mathcal{W}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{V}} \quad . \qquad (15c)$$

Les parties réelles et imaginaires de H_{eff} ont une expression simple. Le terme $-\pi^2\,{}^t\mathcal{V}\mathcal{W}(1+\pi^2\mathcal{W}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{V}$ qui est non nul quand la matrice $\mathcal{W}$ n'est pas identique à zéro, est associé à l'existence d'un couplage indirect entre les états discrets et à un déplacement de ces états ; ces couplages et ces déplacements n'apparaissent que lorsque les continuums sont en interaction. Le terme $-i\pi\,{}^t\mathcal{V}(1+\pi^2\mathcal{W}\mathcal{W})^{-1}\mathcal{V}$ tient compte du phénomène d'élargissement des niveaux discrets dû à leur couplage $\mathcal{V}$ avec le continuum. Les effets d'interaction entre les continuums

conduisent à une modification des largeurs des niveaux. La partie imaginaire de chaque élément de matrice de H_{eff} peut s'écrire sous la forme :

$$-i\frac{\Gamma_{ij}}{2} = -i\pi \sum_{\alpha,\beta=1}^{M} V_{i\alpha}\,[(1+\pi^2 W^2)^{-1}]_{\alpha\beta}\,V_{\beta j} \quad .$$

La valeur de Γ_{ij} n'est pas modifiée si on transforme les états du continuum de même énergie E par un changement de base orthogonal : choisissons la base qui diagonalise la matrice W^2, alors :

$$\Gamma_{ij} = 2\pi \sum_{\bar{\alpha}} \left(\frac{V_{i\bar{\alpha}}\, V_{\bar{\alpha}j}}{1+\pi^2 W^2_{\bar{\alpha}\bar{\alpha}}} \right) \quad .$$ Par conséquent l'effet des couplages entre continuums est de diminuer, dans tous les cas, chaque élément de matrice Γ_{ij}, donc les largeurs "individuelles" Γ_{ii} des niveaux. Par conséquent le phénomène de "stabilisation" lié au couplage entre états du continuum est un phénomène tout à fait général.

Pour des continuums plats et sans effet de bord, la partie imaginaire de H_{eff} s'exprime simplement en fonction de la matrice $\mathcal{N} = (1+i\pi\mathcal{W})^{-1}\mathcal{V}$ par la relation

$$\mathcal{I}m\,(H_{eff}) = -i\pi\,\mathcal{N}^{+}\mathcal{N}$$

où $\mathcal{N}^{+}$ est la matrice auto-adjointe de $\mathcal{N}$.

Dans le cas déjà étudié de deux continuums en interaction, $W_{11} = W_{22} = 0$ et $W_{12} = W_{21}$, les effets dus à la présence des continuums apparaissent dans les termes supplémentaires de l'hamiltonien effectif

$$F_{ij} - \frac{i}{2}\Gamma_{ij} = \frac{-\pi^2 W_{12}}{1+\pi^2 W_{12}^2}\,(V_{1i}\,V_{2j} + V_{2i}\,V_{1j}) - \frac{i\pi}{1+\pi^2 W_{12}^2}\,[V_{1i}\,V_{1j} + V_{2i}\,V_{2j}] \qquad (16)$$

ce qui généralise les résultats du paragraphe précédent.

2.2.2 Evolution au cours du temps.

Supposons qu'à l'instant initial $t=0$, le système soit dans l'état discret $|\varphi_1\rangle$. A un instant t quelconque la fonction d'onde décrivant l'état du système peut s'écrire

$$|\Psi(t)\rangle\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i(t)\ |\varphi_i\rangle + \sum_{\alpha=1}^{M} \int a_{\alpha\varepsilon}(t)\ |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle\ d\varepsilon \quad .$$

Les coefficients $a(t)$ de ce développement s'expriment à l'aide des éléments de matrice du propagateur retardé $G^+(E)$ par la relation

$$a_x(t) = -\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iEt}\ G^+_{x,1}(E)\ dE \qquad \text{avec} \quad x = i \quad \text{ou} \quad x = \alpha\varepsilon \quad .$$

Dans le cas de continuums plats et sans effet de bord, les éléments de matrice $G^+_{i,1}(E)$ et $G^+_{\alpha\varepsilon,1}(E)$ sont reliés par la relation (14) avec $\mathcal{D}_\varepsilon = \underline{1}$ et $\mathcal{X} = -i\pi\underline{1}$ qui s'écrit donc

$$\mathcal{G}^{+c}_\varepsilon = \lim_{\lambda \to 0_+} \frac{1}{E-\varepsilon+i\lambda}\ \mathcal{N}\ \mathcal{G}^{+d}$$

où $\mathcal{N}$ ne dépend pas de ε , c'est-à-dire :

$$G^+_{\alpha\varepsilon,1}(E) = \lim_{\lambda \to 0_+} \frac{1}{E-\varepsilon+i\lambda} \sum_{j=1}^{N} \mathcal{N}_{\alpha,j}\ G^+_{j,1}(E) \quad . \qquad (17)$$

Ceci permet de relier l'évolution au cours du temps de la population des états du continuum à celle des états discrets.

En effet en remarquant que

$$\lim_{\lambda \to 0_+} \frac{1}{E-\varepsilon+i\lambda} = -i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}(t)\ e^{i(E-\varepsilon)t}\ dt \ [6]$$

où $\mathcal{Y}(t)$ désigne la fonction saut , on peut montrer que :

$$a_{\alpha\varepsilon}(t) = -i\, e^{-i\varepsilon t} \sum_{j=1}^{N} N_{\alpha j} \int_0^t a_j(u)\, e^{i\varepsilon u}\, du \quad . \tag{18}$$

A l'instant t, l'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état du continuum $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$, est directement liée aux amplitudes de probabilité $a_j(t')$ de trouver le système à des instants t' antérieurs à t, dans un des états discrets $|\varphi_j\rangle$. Les amplitudes $a_j(t)$ peuvent s'exprimer sous la forme d'une somme de N fonctions proportionnelles à $e^{-i\mathcal{E}(k)t}$ où $\mathcal{E}_{(k)}$ désigne une des valeurs propres de l'hamiltonien H_{eff}.

La population totale du continuum α à l'instant t est égale à

$$P_\alpha(t) = \int d\varepsilon\, |a_{\alpha\varepsilon}(t)|^2 = 2\pi \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} N_{\alpha j}\, N^*_{\alpha k} \int_0^t a_j(u)\, a_k^*(u)\, du \quad .$$

Ce taux de variation de population du continuum α a pour expression :

$$\frac{d}{dt} P_\alpha(t) = 2\pi \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} N_{\alpha j}\, N^*_{\alpha k}\, a_j(t)\, a_k^*(t) = 2\pi \left| \sum_{j=1}^{N} N_{\alpha j} a_j(t) \right|^2 \quad . \tag{19}$$

Il est à remarquer que l'étude de la population du continuum α ne dépend pas de celle des autres continuums, bien que les différents continuums soient couplés. Les interactions entre les continuums modifient l'évolution au cours du temps de la population totale des continuums par l'intermédiaire des coefficients $N_{\alpha j}$. Pour des continuums non couplés $\mathcal{N} = \mathcal{V}$; par contre dans le cas de continuums très fortement couplés, les coefficients $N_{\alpha j}$ deviennent très faibles ; la matrice $\mathcal{N}$ étant approximativement égale à

$$\mathcal{N} = \frac{1}{i\pi}\, \mathcal{W}^{-1} \mathcal{V} \quad .$$

Ceci traduit une augmentation de la stabilité du système lorsque le couplage entre les continuums croît, cet accroissement de stabilité étant associé à une diminution de l'ionisation du système.

Pour un système comportant plusieurs états discrets il n'est en général pas possible de définir un taux par unité de temps d'ionisation vers le continuum α , différentes constantes de temps Γ_k apparaissant dans l'expression de $\frac{d}{dt} P_\alpha(t)$ $(\Gamma_k = -2\,\mathrm{Im}\,\mathcal{E}_{(k)})$. Cependant, dans le cas où une des constantes de temps Γ_ℓ est beaucoup plus petite que les $(N-1)$ autres, on peut définir un taux d'ionisation par unité de temps vers n'importe quel continuum si on attend la disparition du régime transitoire ($t \gg \frac{1}{\Gamma_k}$ où $k \neq \ell$) et pour des temps courts devant $\frac{1}{\Gamma_\ell}$.

2.2.3 "Spectre de photoélectrons".

La distribution en énergie du "spectre de photoélectrons" dans le continuum $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$ est définie par

$$J_{\alpha\infty}(E) = \lim_{t \to +\infty} |a_{\alpha E}(t)|^2 \quad .$$

Au bout d'un temps infiniment grand, seul le pôle $E = \varepsilon$ figurant dans l'expression du propagateur retardé $G^+_{\alpha\varepsilon,1}(E)$ (Eq. 17) contribue à l'évolution de l'amplitude de population $a_{\alpha\varepsilon}(t)$ (ceci n'est valable que lorsque toutes les valeurs propres complexes $\mathcal{E}_{(k)}$ de l'hamiltonien effectif ont une partie imaginaire non nulle). Si à l'instant initial le système est préparé dans l'état $|\varphi_1\rangle$, la structure du "spectre de photoélectrons" observé dans le continuum α au bout d'un

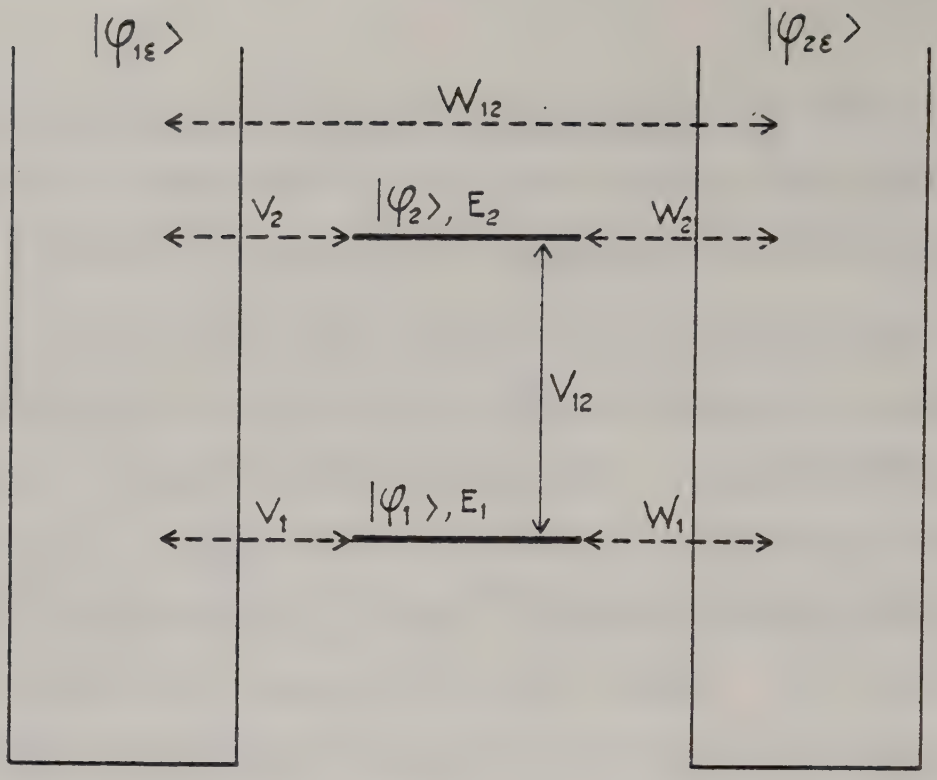
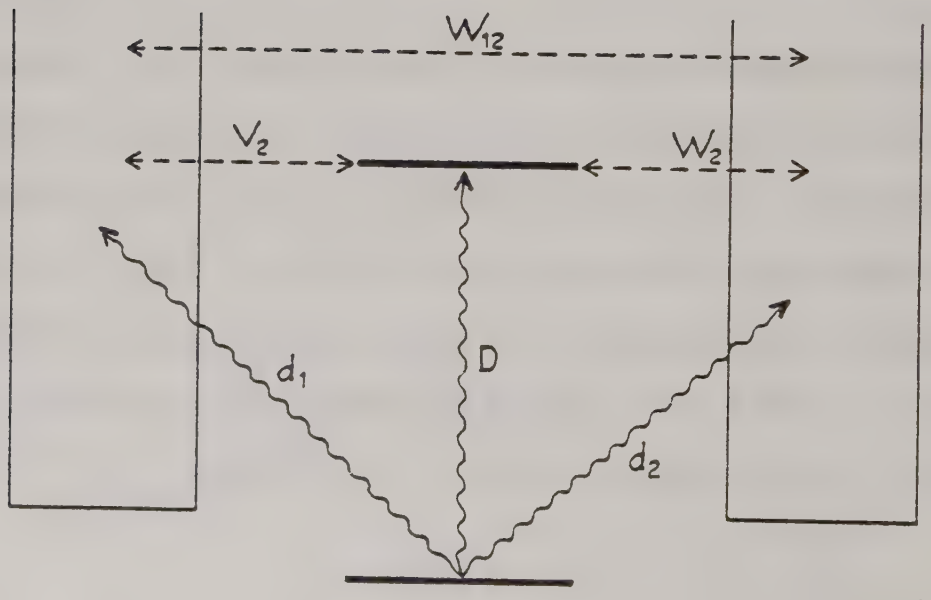


FIGURE III-13

Système à deux niveaux interagissant avec deux continuums couplés.

Application : photoionisation de l'état $|\varphi_1\rangle$ au voisinage de la résonance $|\varphi_2\rangle$: $V_{12} = D$ $V_1 = d_1$ $W_1 = d_2$.



temps infiniment long est donnée par :

$$J_{\alpha\infty}(E) = \left| \sum_{j=1}^{N} N_{\alpha,j}\ G^{+}_{j,1}(E) \right|^2 .$$

Ce modèle s'applique à l'étude de la section efficace de photoabsorption à partir d'un état fondamental $|g\rangle$ d'un système comportant un état discret $|e\rangle$ couplé à deux continuums différents et qui interagissent entre eux (Fig. 13). Il s'agit alors de définir par unité de temps des taux d'ionisation vers chacun des continuums. En introduisant comme au Chapitre II les états "habillés" de photons $|\varphi_1\rangle = |g,n\omega\rangle$ et $|\varphi_2\rangle = |e,(n-1)\omega\rangle$ on peut utiliser le formalisme précédent. V_{12} est proportionnel à l'élément de matrice D de l'opérateur de transition reliant les deux états discrets ; V_1 et W_1 sont proportionnels aux éléments de matrice d_1 et d_2 connectant l'état $|g\rangle$ à l'un ou l'autre des continuums ; V_2 et W_2 représentent les éléments de matrice du couplage de l'état excité avec les continuums : ces éléments de matrice sont indépendants de l'intensité du rayonnement de fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$. Par contre V_{12}, V_1 et W_1 sont proportionnels à la racine carrée de l'intensité I du champ électromagnétique. L'hamiltonien effectif de ce système peut s'écrire :

$$\begin{pmatrix} E'_1 - i\,\frac{\Gamma'_{11}}{2} & V'_{12} - \frac{i}{2}\,\Gamma'_{12} \\ V'_{12} - \frac{i}{2}\,\Gamma'_{12} & E'_2 - \frac{i}{2}\,\Gamma'_{22} \end{pmatrix}$$

E'_1, E'_2 sont les énergies des niveaux, déplacées à cause du couplage entre les continuums

$$E'_1 = E_1 - 2\pi^2\,\frac{V_1\,W_1\,W_{12}}{1+\pi^2\,W_{12}^2} \qquad E'_2 = E_2 - 2\pi^2\,\frac{V_2\,W_2\,W_{12}}{1+\pi^2\,W_{12}^2}$$

Γ'_{11} , Γ'_{12} et Γ'_{22} sont les "largeurs" qui tiennent compte de ce couplage

$$\Gamma'_{ij} = 2\pi \frac{V_i V_j + W_i W_j}{1+\pi^2 W_{12}^2} \quad .$$

On note que, outre l'effet de stabilisation et de déplacement des états $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$, le couplage W_{12} modifie la partie réelle de l'interaction indirecte entre les deux états discrets : le couplage V_{12} est remplacé par $V_{12} - \frac{\pi^2 W_{12}}{1+\pi^2 W_{12}^2} \times (V_1 W_2 + V_2 W_1)$, ce qui revient à remplacer l'opérateur de transition D par $D - \pi^2 \frac{W_{12}}{1+\pi^2 W_{12}^2} (d_1 W_2 + d_2 V_2)$. On a tenu compte au §.2.1.2 de ce "déplacement" en calculant la modification du paramètre de Fano associé à la résonance $|e\rangle$.

Quand l'intensité du rayonnement lumineux est faible (c'est-à-dire quand $V_1^2 + W_1^2 \ll V_2^2 + W_2^2$) les valeurs propres de l'hamiltonien effectif sont données par un calcul de perturbation

$$\mathcal{E}_{(1)} \approx E'_1 - \frac{i}{2}\Gamma'_{11} + \frac{(V'_{12} - \frac{i}{2}\Gamma'_{12})^2}{E'_1 - E'_2 + i\,\Gamma'_{22}} = \mathcal{E}_1 - \frac{i}{2}\gamma_1$$

$$\mathcal{E}_{(2)} \approx E'_2 - \frac{i}{2}\Gamma'_{22} \quad .$$

La "largeur" du niveau couplé 1 est proportionnelle à I , elle est donc très faible devant la "largeur" du deuxième niveau. Il y a donc un régime transitoire d'évolution, de durée $\sim \frac{1}{\Gamma'_{22}}$. On peut calculer, au-delà de ce régime transitoire, l'amplitude de probabilité de trouver à l'instant t le système dans un état discret, alors qu'il a été préparé à $t=0$ dans l'état $|\varphi_1\rangle$. On obtient :

$$a_1(t) = \frac{\mathcal{E}_{(1)} - E'_2 + \frac{i}{2}\Gamma'_{22}}{\mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)}} e^{-i\,\mathcal{E}_{(1)}t}$$

$$a_2(t) = \frac{V'_{12} - \frac{i}{2}\Gamma'_{12}}{\mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)}} e^{-i\,\mathcal{E}_{(1)}t} \quad .$$

On n'a gardé que la contribution due au niveau couplé $\mathcal{E}_{(1)}$. De plus, si l'intensité est suffisamment faible, on peut négliger les corrections proportionnelles à l'intensité, dans le numérateur de $a_1(t)$ et écrire

$$a_1(t) \approx \frac{E'_1 - E'_2 + \frac{i}{2}\Gamma'_{22}}{\mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)}} e^{-i\,\mathcal{E}_{(1)}t}$$

et $$a_2(t) \approx \frac{V'_{12} - \frac{i}{2}\Gamma'_{12}}{\mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)}} e^{-i\,\mathcal{E}_{(1)}t}$$

avec

$$E'_1 - E'_2 \approx (Eg + \omega - E_\ell) + \frac{2\pi^2 W_{12}}{1 + \pi^2 W_{12}^2} V_2 W_2 \quad .$$

La relation (19) permet alors de calculer le <u>taux de variation de la population de l'un ou l'autre des continuums</u>

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = 2\pi \left| (N_{\alpha,1}\, a_1(t) + N_{\alpha,2}\, a_2(t) \right|^2 \quad . \qquad (20a)$$

Si on se limite <u>à des temps t petits devant</u> $\frac{1}{\gamma_1}$, il est clair que cette expression est indépendante du temps : il <u>s'agit du taux d'ionisation par unité de temps vers le continuum</u> α .

On obtient ainsi :

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{2\pi}{(1 + \pi^2 W_{12}^2)^2} \times \frac{1}{\left| \mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)} \right|^2} \left| (V_1 - i\pi W_{12} W_1)(E'_1 - E'_2) \right.$$

$$\left. + (V_2 - i\pi W_{12} W_2) V_{12} + i\pi W_2 (W_2 V_1 - W_1 V_2) \right|^2 \qquad (20b)$$

et $$\frac{dP_2}{dt} = \frac{2\pi}{(1+\pi^2 W_{12}^2)^2} \times \frac{1}{|\mathcal{E}_{(1)} - \mathcal{E}_{(2)}|^2} |(W_1 - i\pi W_{12} V_1)(E_1' - E_2')$$

$$+ (W_2 - i\pi W_{12} V_2)V_{12} + i\pi V_2(V_2 W_1 - V_1 W_2)|^2 \quad .$$

On peut vérifier aisément (cf. Appendice D-3) que ces quantités sont proportionnelles respectivement à $\langle g|D|\Psi_E^{(1)}\rangle$ et $\langle g|D|\Psi_E^{(2)}\rangle$ où $|\Psi_E^{(1)}\rangle$ et $|\Psi_E^{(2)}\rangle$ sont les états de Fano normalisés par la condition de l'"onde sortante", correspondant à la diagonalisation du système composé de l'état discret $|e\rangle$ et des deux continuums, pour l'énergie $E = E_g + \omega$. En faisant varier la fréquence du rayonnement on peut, en mesurant les taux d'ionisation par unité de temps, connaître l'aspect des spectres d'absorption vers un continuum. En général on mesure le taux d'ionisation total $\sum_\alpha \frac{dP_\alpha}{dt}$.

Les différents propagateurs retardés $G^+_{j,1}(E)$ sont donnés par la relation (13), compte tenu de la définition (15a) de l'hamiltonien effectif :

$$G^+_{j,1}(E) = \frac{1}{\Delta} \text{ cofacteur } (E\underline{1} - H_{eff})_{j,1}$$

avec $$\Delta = \prod_{k=1}^{N} (E - \mathcal{E}_{(k)}) \quad .$$

Comme premier exemple, nous étudions un système comportant deux états discrets $|\varphi_1\rangle$ et $|\varphi_2\rangle$ couplés à deux continuums en interaction, chacun des continuums étant au préalable prédiagonalisé. Les notations utilisées sont représentées sur la Figure 13. Dans ce cas les matrices $\mathcal{W}(M\times M)$ et $\mathcal{V}(M\times N)$, représentant respectivement le couplage entre les continuums et le couplage entre les continuums et les états discrets,

sont données par :

$$\mathcal{W} = \begin{pmatrix} 0 & W_{12} \\ W_{12} & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathcal{V} = \begin{pmatrix} V_1 & V_2 \\ W_1 & W_2 \end{pmatrix} \quad .$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien effectif sont donnés plus haut (Eq. 16). On peut montrer que les spectres de photoélectrons dans les deux continuums ont pour expression :

$$J_{1\infty}(E) = \frac{1}{(1+\pi^2 W_{12}^2)^2} \frac{1}{|(E-\mathcal{E}_{(1)})(E-\mathcal{E}_{(2)})|^2} \times \qquad (21a)$$

$$|(V_1 - i\pi W_{12}W_1)(E-E_2) + (V_2 - i\pi W_{12}W_2)V_{12} + i\pi W_2(W_2V_1 - W_1V_2)|^2$$

$$J_{2\infty}(E) = \frac{1}{(1+\pi^2 W_{12}^2)^2} \frac{1}{|(E-\mathcal{E}_{(1)})(E-\mathcal{E}_{(2)})|^2} \times \qquad (21b)$$

$$|(W_1 - i\pi W_{12}V_1)(E-E_2) + (W_2 - i\pi W_{12}V_2)V_{12} + i\pi V_2(V_2W_1 - V_1W_2)|^2 \quad .$$

Dans ces deux expressions on voit apparaître la densité d'états

$$c(E) = \frac{1}{|E-\mathcal{E}_{(1)}|^2 \, |E-\mathcal{E}_{(2)}|^2} \quad .$$

Lorsque les deux états propres de l'hamiltonien effectif sont résolus, c'est-à-dire lorsque leur écart en énergie est supérieur à la somme de leur demi-largeur, la densité totale $c(E)$ présente une structure de doublet caractéristique de l'effet Autler-Townes. Les deux composantes du doublet correspondent, d'une part, à l'ionisation directe de l'état initial $|\varphi_1\rangle$, d'autre part à l'ionisation indirecte par l'intermédiaire de l'état relais $|\varphi_2\rangle$. Lorsque le couplage entre les deux continuums croît, la structure de doublet devient de plus en plus

visible, car les largeurs des deux états quasi-discrets deviennent plus faibles.

Il est intéressant d'étudier le rapport entre les sections efficaces partielles associées à l'ionisation vers un continuum donné

$$\rho_{2/1}(E) = \frac{J_{2\infty}(E)}{J_{1\infty}(E)} \quad .$$

Ce rapport est un rapport de branchement. On constate d'ailleurs, en comparant les expressions 20 et 21, que dans le cas du modèle étudié à la fin du paragraphe précédent et schématisé sur la Figure 13 ce rapport est aussi le rapport entre les taux d'ionisation par unité de temps vers l'un ou l'autre continuum. On remplace donc dans ces expressions V_{12} par l'opérateur de transition D , V_1 par d_1 et on limite l'étude au cas où on ne peut pas atteindre directement le continuum 2 à partir de l'état fondamental : $W_1 = d_2 = 0$. En l'absence de couplage entre les deux continuums on retrouve l'expression du rapport de branchement du §.III.1.3

$$\rho^0_{2/1}(E) = \frac{W_2^2 D^2 + \pi^2 V_2^2 W_2^2 d_1^2}{[d_1(E-E_2) + V_2 D]^2 + \pi^2 W_2^4 d_1^2} \quad .$$

On rappelle que la variation avec l'énergie du rapport de branchement présente un profil lorentzien, centré en $E^0 = E_2 - \frac{V_2 D}{d_1}$ et de demi-largeur $\frac{1}{2}\Gamma^0 = \pi W_2^2$. L'ionisation vers le continuum 2 est maximale au voisinage de l'énergie E_2 ; en effet les deux continuums $|\varphi_\varepsilon^1\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$ sont alors fortement couplés par l'intermédiaire de l'état discret $|\varphi_2\rangle$.

Les variations avec l'énergie du rapport de branchement dépendent de l'intensité du couplage W_{12} . Une modification particulièrement spectaculaire correspond au cas $D=0$, c'est-à-dire quand l'excitation directe de l'état $|\varphi_2\rangle$ n'est pas possible. En absence de couplage entre les deux continuums $W_{12}=0$, l'ionisation vers le continuum 2 apparaît de façon indirecte par l'intermédiaire de l'état discret $|\varphi_2\rangle$ à condition que cet état soit couplé aux deux continuums $(V_2\ W_2 \neq 0)$; ce processus est le suivant :

$$|\varphi_1\rangle \xrightarrow{d_1} |\varphi_\varepsilon^1\rangle \xrightarrow{V_2} |\varphi_2\rangle \xrightarrow{W_2} |\varphi_\varepsilon^2\rangle \quad .$$

Ce processus est résonnant pour $\varepsilon \sim E_2$.

Lorsque les deux continuums sont couplés, il apparaît un second processus d'ionisation vers le continuum 2

$$|\varphi_1\rangle \xrightarrow{d_1} |\varphi_\varepsilon^1\rangle \xrightarrow{W_{12}} |\varphi_\varepsilon^2\rangle \quad .$$

Ce processus n'est pas résonnant.

Les phénomènes d'interférence entre les deux processus - un résonnant et un non résonnant - d'ionisation vers le continuum 2, modifient le rapport de branchement, qui présente maintenant un profil de Fano

$$\rho_{2/1}(E) = \frac{\pi^2 \left[W_{12}(E-E_2) + V_2\ W_2\right]^2}{(E-E_2)^2 + \pi^2\ W_2^4} \quad .$$

Ce profil de Fano est centré à la position de l'état discret $|\varphi_2\rangle$, il a une largeur caractéristique de l'interaction entre l'état $|\varphi_2\rangle$ et le continuum $|\varphi_\varepsilon^2\rangle$, et le paramètre q de ce profil est donné par

$$q = \frac{V_2}{\pi\ W_{12}\ W_2} \quad .$$

Le caractère dissymétrique de ce profil disparaît quand le processus résonnant n'est plus possible $V_2 W_2 = 0$. Lorsque l'état discret $|\varphi_2\rangle$ n'est pas couplé au continuum 2 $(W_2 = 0)$, le rapport de branchement est constant, les deux sections efficaces partielles présentant le même profil de Fano de paramètre $q=0$ centré en E_2 . Lorsque l'état discret $|\varphi_2\rangle$ n'est pas couplé au continuum 1, $(V_2 = 0)$, la variation en énergie du rapport de branchement se présente comme un "trou" $(q=0)$ de largeur $2\pi W_2^2$.

L'étude de l'ionisation multiphotonique vers des continuums multiples - c'est-à-dire de l'ionisation d'un atome par absorption de $(n+p)$ photons, lorsque l'ionisation à n photons est déjà possible - peut être considérée comme un autre problème mettant en jeu un état discret couplé à M continuums en interaction [37]. Dans ce modèle, l'état discret $|\varphi\rangle$ correspond à l'état de l'atome habillé $|\varphi\rangle \equiv |g, N\omega\rangle$ d'énergie $E_\varphi = E_g + N\hbar\omega$, et les M continuums aux états du spectre continu $|\varphi_\varepsilon^p\rangle = |\varepsilon, (N-n-p)\omega\rangle$, d'énergie voisine de $\varepsilon \sim E_g + (n+p)\hbar\omega$. Le continuum $|\varphi_\varepsilon^p\rangle$ est atteint par absorption de $(n+p)$ photons d'énergie $\hbar\omega$. L'interaction V est associée à l'opérateur transition liant l'état fondamental g à l'un des continuums, ou deux continuums entre eux. Ces éléments de matrice dépendent de l'intensité du champ électromagnétique. La variation au cours du temps de la population totale du continuum p est donnée par

$$\frac{d}{dt} P_p(t) = 2\pi |N_{p,1}|^2 |a(t)|^2$$

où $|a(t)|^2$ est la population de l'état $|\varphi\rangle$ à l'instant t . $|N_{p,1}|^2$ représente la probabilité par unité de temps d'ionisation de l'état $|\varphi\rangle$

vers un état quelconque du continuum $|\varphi_\varepsilon^p\rangle$.

$$N_{p,1} = \sum_\beta [(1+i\pi\mathcal{W})^{-1}]_{p,\beta} V_{\beta 1}$$

Il est alors possible de définir pour l'état $|\varphi\rangle$ une durée de vie associée à la largeur Γ

$$\Gamma = 2\pi \sum_p |N_{p,1}|^2 \quad .$$

La dépendance en énergie du "spectre de photoélectrons" observé dans le continuum p a pour expression

$$J_{p\infty}(E) = |N_{p,1}|^2 \frac{1}{(E-\bar{E}_\varphi)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \quad .$$

Le déplacement de l'état discret est inclus dans $\bar{E}_\varphi$. Tous les spectres de photoélectrons présentent un profil lorentzien de largeur Γ et $|N_{p,1}|^2$ représente la probabilité relative d'ionisation vers le continuum p .

Ces deux exemples montrent clairement que la structure des "spectres de photoélectrons" et l'état d'ionisation du système dépendent fortement de l'importance des couplages entre les différents états du spectre continu.

Chapitre IV

EFFET DE SEUIL DANS LE SPECTRE DE PHOTOIONISATION AU VOISINAGE D'UN ETAT AUTOIONISE.

Dans les chapitres précédents nous avons étudié les spectres de photoionisation pour un système comportant N états discrets couplés à M continuums. Nous avons supposé que les états discrets sont dégénérés avec des états du spectre continu et que les continuums ne présentent aucune structure ("continuums plats"). Nous avons supposé aussi que les énergies des niveaux discrets étaient bien supérieures aux énergies des différents seuils d'ionisation ("continuums sans effet de bord"). Lorsque, de plus, les états discrets sont faiblement couplés aux continuums, c'est-à-dire lorsque les éléments de matrice de l'interaction résiduelle $\langle \varphi_i | V | \varphi_E^\alpha \rangle = V^{i\alpha}(E)$ peuvent être considérés comme constants sur un intervalle d'énergie de l'ordre de grandeur de $\Gamma_i = 2\pi \sum_\alpha |V^{i\alpha}(E_i)|^2$, chaque résonance prise isolément peut être décrite par sa largeur Γ_i et son paramètre de Fano q_i . Quand une des

hypothèses ci-dessus (continuums plats et sans effet de bord, couplage faible) n'est pas vérifiée, de nouveaux phénomènes peuvent être observés. Le plus remarquable est le "phénomène de stabilisation" : le système ne peut plus s'ioniser totalement et la population est emprisonnée dans une superposition cohérente d'états discrets. Nous avons montré que l'on pouvait mettre ce phénomène en évidence dans un système comportant un état discret couplé à un "continuum structuré" par la présence d'un autre état discret, en faisant varier l'énergie du premier état discret ou l'intensité du couplage (§.II.1.6.3).

Dans ce chapitre nous considérons à nouveau un système simple comportant un seul état discret couplé à un continuum structuré, mais nous nous plaçons dans le cas où le continuum possède un seuil. L'interaction $V(E)$ varie alors rapidement au voisinage de la limite du continuum ; cette variation ne peut être négligée, surtout quand le couplage est intense. La présence du seuil modifie profondément la densité d'états dans le continuum perturbé et, par conséquent, affecte l'évolution au cours du temps du système excité initialement dans l'état discret non perturbé. Enfin nous analysons les spectres d'absorption au voisinage de l'état discret.

1. Interaction entre un état discret et un continuum possédant un seuil.

1.1 Modèle étudié.

1.1.1 Hypothèses.

Nous supposons que le système peut être décrit à l'ordre zéro par l'hamiltonien H_0 . Les états propres de H_0 sont d'une part l'état discret $|\varphi\rangle$ d'énergie E_φ , d'autre part le continuum $|\varphi_E\rangle$ présentant un seuil d'ionisation. L'énergie du seuil est choisie comme origine des énergies.

Les seuls éléments de matrice non nuls de l'interaction résiduelle couplent l'état discret $|\varphi\rangle$ aux états du continuum. L'élément de matrice $\langle\varphi|V|\varphi_E\rangle = V(E)$ est à variation très lente sauf au voisinage du seuil. En dessous du seuil

$$V(E) = 0 \qquad (\text{si } E < 0) \ . \tag{1}$$

On désigne par L la "largeur du continuum" (cf. §.II.1.1), c'est-à-dire le domaine où $V^2(E)$ a des valeurs notables comparées à l'intensité maximale V^2_{Max} , et par ℓ le domaine d'énergie où $V(E)$ présente des variations rapides. On appelle

$$\alpha = \frac{L}{\ell} \tag{2}$$

le "taux de montée" de $V(E)$, α pouvant être éventuellement infiniment grand lorsqu'au seuil $V(E)$ présente une discontinuité.

Le rapport $$I = \frac{V^2_{Max}}{L} \tag{3}$$

représente l'intensité du couplage ; un couplage faible avec un continuum

large correspond au cas $I \ll 1$; un couplage fort avec un continuum étroit est associé à la valeur $I \gg 1$.

L'énergie de l'état discret E_φ est considérée comme un paramètre variable ; nous étudions l'évolution des propriétés du système quand E_φ varie au voisinage du seuil $E_s = 0$.

Quand la variation de $V(E)^2$ peut être négligée sur un intervalle d'énergie $\Gamma(E_\varphi) = 2\pi\, V(E_\varphi)^2$, c'est-à-dire lorsque $V^2(E)$ est constant ($\sim V^2_{Max} = IL$) sur un intervalle de l'ordre 2π I.L., l'état discret est un "état autoionisé" dont les propriétés bien connues [8] ont été rappelées au début de ce mémoire (§.I.3). Par contre, lorsque ℓ est de l'ordre de grandeur ou inférieur à V^2_{Max} , les effets dus au seuil ne peuvent être négligés, en particulier lorsque $|E_\varphi|$ est inférieur à, ou de l'ordre de grandeur de $2\pi\, V^2_{Max}$. Dans ce chapitre nous étudions les effets de bord qui apparaissent lorsque $\alpha I \sim 1$ ou $\alpha I \gg 1$.

1.1.2 Variables réduites.

Nous introduisons les variables réduites définies ainsi :

- énergie réduite $x = \frac{E}{L}$ $\quad x_\varphi = \frac{E_\varphi}{L}$; (4)

- intensité réduite $v^2(x) = \frac{V^2(E)}{I\,L}$ donc $v^2_{Max}(x) = 1$ (5)

$v^2(x) = 0$ pour $x < x_s = 0$,

x_s correspond au seuil du continuum ;

- largeur du "bord du continuum" x_ℓ . La fonction $v^2(x)$ atteint son maximum pour $x = x_\ell$; x_ℓ est de l'ordre de $\frac{1}{\alpha}$. Pour $0 \leqslant x \leqslant x_\ell$, $v^2(x)$ varie très rapidement et pour $x \geqslant x_\ell$, $v^2(x) \sim 1$.

Dans cette étude nous supposons que la position de l'état discret x_φ est voisine du seuil $|x_\varphi| \ll 1$. En effet nous étudions les effets dus au seuil d'ionisation $x_s = 0$ sans considérer les phénomèmes associés à la décroissance de $V^2(E)$ pour $E \to +\infty$.

1.2 Propriétés générales du système.

Pour étudier les propriétés du système on peut utiliser le formalisme de Fano [8] ou celui de la résolvante [40] qui ne supposent pas que $V^2(E)$ soit de variation lente.

1.2.1 Formalisme de Fano.

Les états propres de l'hamiltonien total $H = H_0 + V$ sont notés $|\Psi_E)$; ils vérifient l'équation de Schrödinger

$$(H - E)\,|\Psi_E) = 0$$

et sont écrits sous la forme

$$|\Psi_E) = a(E)\,|\varphi\rangle + \int_0^\infty dE'\, b_{E'}(E)\,|\varphi_{E'}\rangle \quad . \tag{6}$$

Le problème de la diagonalisation de l'hamiltonien H a été résolu au Chapitre I (§.3.2.1). Pour $E \geqslant 0$ le spectre de H est continu et les coefficients $b_{E'}(E)$ présentent une singularité en $E = E'$. Avec les coordonnées réduites et en introduisant la fonction d'onde $|\Phi_E\rangle$ qui représente l'état discret perturbé par le continuum non résonnant

$$|\Phi_E\rangle = |\varphi\rangle + PP \int_0^\infty dE'\, \frac{V(E')}{E - E'}\,|\varphi_{E'}\rangle$$

(la forme exacte de cette fonction d'onde dépend de l'énergie E , si on ne néglige pas les variations de $V(E)$).

On a :

$$|\Psi_E) = a(E) \left[|\Phi_E\rangle + \sqrt{\frac{L}{I}} \frac{x - x_\varphi - I\, f(x)}{v(x)} |\varphi_E\rangle \right] \qquad (7)$$

où $|a(E)|^2 = \frac{1}{L} \cdot \frac{I\, v^2(x)}{[x - x_\varphi - I\, f(x)]^2 + [\pi\, I\, v^2(x)]^2} = \frac{1}{L} \cdot c(x)$

f(x) représente le déplacement "réduit"

$$f(x) = PP \int \frac{v^2(x')}{x - x'}\, dx' \quad . \qquad (8)$$

Il est relié au déplacement $F(E)$ par $F(E) = I.L\, f(x)$.

Le continuum ne s'étendant pas infiniment loin, le système peut également posséder un état discret correspondant à une énergie E_0 négative. Cette valeur propre E_0 est solution du système suivant, déduit de l'équation (6)

$$\begin{aligned} (E_0 - E_\varphi)\, a(E_0) &= \int_0^\infty b_{E'}(E_0)\, V(E')\, dE' \\ (E_0 - E')\, b_{E'}(E_0) &= a(E_0)\, V(E') \quad . \end{aligned} \qquad (9)$$

Puisque $E_0 < 0 < E'$, ce système qui ne présente pas de singularité possède une solution non triviale si

$$\begin{aligned} E_0 &= E_\varphi + F(E_0) \\ \text{soit} \quad x_0 &= x_\varphi + I\, f(x_0) \quad . \end{aligned} \qquad (10)$$

La condition de normalisation $(\Psi_{E_0} | \Psi_{E_0}) = 1$ permet de déterminer le coefficient $a(E_0)$

$$|a(E_0)|^2 = \frac{1}{1 - \left(\frac{d}{dE} F(E)\right)_{E=E_0}} = \frac{1}{1 - I \left(\frac{d}{dx} f(x)\right)_{x=x_0}} \quad . \qquad (11)$$

Si l'équation (10) admet une racine $x_0 < 0$, l'hamiltonien H

possède un état discret de poids $|a(E_0)|^2$. Dans ce cas l'opérateur évolution associé à l'hamiltonien total a pour expression : ($\hbar = 1$)

$$U(t) = e^{-iE_0 t} |\Psi_{E_0})(\Psi_{E_0}| + \int_0^\infty e^{-iE't} |\Psi_{E'})(\Psi_{E'}| \, dE' \quad .$$

On suppose qu'à $t=0$ le système a été préparé dans l'état discret $|\varphi\rangle$; l'amplitude de probabilité de le trouver dans l'état $|\varphi\rangle$ à l'instant t est

$$\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle = e^{-iE_0 t} \frac{1}{1 - F'(E_0)} + \int_0^\infty e^{-iE't} |a(E')|^2 \, dE' \quad . \quad (12)$$

1.2.2 Formalisme de la résolvante.

On a obtenu directement au §.I.3.3 une expression de l'opérateur évolution en utilisant le formalisme de la résolvante [40]. L'amplitude de probabilité $\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle$ est donnée par l'expression

$$\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} dE \; e^{-iEt} \frac{\pi V^2(E) + \varepsilon}{(E - E_\varphi - F(E))^2 + (\pi V(E)^2 + \varepsilon)^2} \, .$$

Dans le domaine $E \geqslant 0$, l'expression sous l'intégrale n'est rien d'autre que $|a(E)|^2$ (Eq. 7).

Si l'équation 10 admet une racine $E_0 < 0$, au voisinage de celle-ci

$$E - E_\varphi - F(E) \simeq (E - E_0)(1 - F'(E_0)$$

et l'expression sous l'intégrale s'écrit, puisque $V(E_0) = 0$

$$\lim_{\varepsilon \to 0_+} \frac{1}{\pi} \frac{\varepsilon}{(E - E_0)^2 \, (1 - F'(E_0))^2 + \varepsilon^2} = \frac{1}{1 - F'(E_0)} \delta(E - E_0) \quad .$$

Ceci traduit l'apparition d'un état discret de position E_0 et de poids $\frac{1}{1 - F'(E_0)}$. L'expression $\langle\varphi|U(t)|\varphi\rangle$ obtenue par le formalisme

de la résolvante est donc identique à celle (Eq. 12) déduite du formalisme de Fano. On ne peut pas définir ici un hamiltonien effectif car les fonctions $F(E)$ et $V^2(E)$ ne sont pas indépendantes de l'énergie et on ne peut pas négliger leur variation comme on l'a fait dans les chapitres précédents quand les continuums n'avaient pas de structure. On doit remarquer en particulier que la grandeur $c(x)$ dans l'intégrale (13) ou l'équation (7) n'est pas une lorentzienne si les variations de $F(E)$ et $V^2(E)$ sont rapides.

En coordonnées réduites, on introduit le temps réduit $\bar{t} = \frac{Lt}{\hbar} = Lt$ (puisque nous avons choisi $\hbar = 1$), et on peut écrire

$$\langle \varphi | U(\bar{t}) | \varphi \rangle = \int_0^\infty e^{-ix\bar{t}}\, c(x)\, dx + \sum \frac{e^{-ix_0\bar{t}}}{1 - I\left|\frac{d}{dx} f(x)\right|_{x_0}} \qquad (13)$$

où la sommation s'étend sur tous les états discrets x_0 $(x_0 < 0)$.

1.3 Modèle choisi pour décrire le continuum $|\varphi_E\rangle$.

Pour poursuivre l'analyse des propriétés du système, nous avons utilisé la construction graphique développée par C. COHEN-TANNOUDJI [40]. L'application de cette méthode nécessite la connaissance de la fonction $v^2(x)$ (et par conséquent de $f(x)$). La fonction $v^2(x)$ donne la loi de variation, avec l'énergie E , de l'intensité de l'interaction couplant l'état discret $|\varphi\rangle$ à l'état $|\varphi_E\rangle$ du spectre continu ; $v^2(x)$ représente en quelque sorte la structure, c'est-à-dire la densité d'états du continuum non perturbé.

Rappelons que nous avons déjà étudié par cette méthode (Chapitre II,

§.1.6.3) le cas où la variation de $v^2(x)$ est donnée par un profil de Fano : ce cas correspond à un continuum "structuré" par l'interaction avec un premier état discret ; le continuum ne présente pas de seuil, mais $v^2(x)$ varie rapidement au voisinage du minimum de Fano.

Nous avons choisi d'étudier un continuum "triangulaire". Le couplage $v^2(x)$ est décrit par la formule analytique

$$\begin{aligned} v^2(x) = \alpha x \qquad & \text{pour} \quad 0 \leqslant x \leqslant \frac{1}{\alpha} \\ (1+\tfrac{1}{\alpha}) - x \quad & \text{pour} \quad \frac{1}{\alpha} \leqslant x \leqslant 1+\frac{1}{\alpha} \\ 0 \qquad & \text{ailleurs.} \end{aligned}$$

Dans ce modèle $x_s = 0$, $x_\ell = \frac{1}{\alpha}$.

Le déplacement $f(x)$ est donné par la formule analytique

$$f(x) = \alpha x \ \ell n \left|\frac{\alpha x}{\alpha x - 1}\right| - (1+\tfrac{1}{\alpha} - x) \ \ell n \left|\frac{\alpha(x-1)-1}{\alpha x - 1}\right| \quad .$$

Le cas d'un continuum à bord raide correspond à $\alpha >> 1$. Les effets dus au seuil apparaissent pour $|x| << 1$. Dans ce cas :

$$|x| \ll 1 \ , \ f(x) \sim \alpha x \ \ell n \ |\alpha x| - (\alpha x - 1) \ \ell n \ |\alpha x - 1| - \ell n \ \alpha \quad .$$

La Figure 1 présente les variations de $v^2(x)$ et de $f(x)$ pour la valeur $\alpha = 10^{+3}$ et dans le cas limite d'un continuum "à bord raide" $\alpha = \infty$.

Pour un continuum "à bord raide" $f(x)$ diverge à l'origine

$$f(x) \sim 1 + \ell n \ |x| \quad \text{pour} \quad |x| << 1 \ .$$

Le déplacement $f(x)$ a des variations très lentes sauf au voisinage du seuil dans un domaine d'extension $\frac{1}{\alpha}$. Pour $|x| \lesssim x_\ell$, $f(x)$

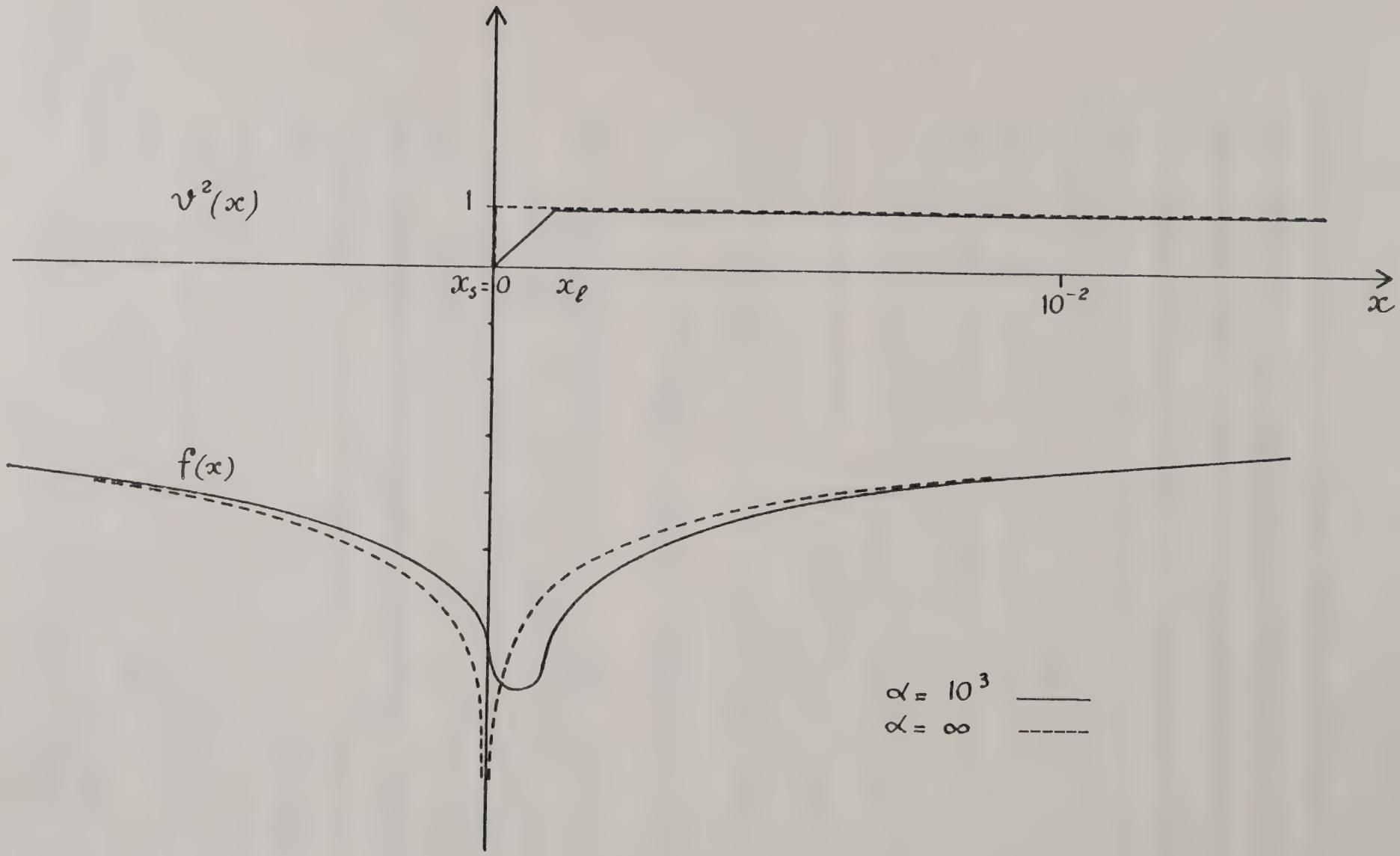


FIGURE IV-1 : "continuum présentant un seuil"

$v^2(x)$ couplage entre l'état discret et le continuum

$f(x)$ déplacement de l'état discret.

présente un minimum étroit très prononcé. Quand α croît ce minimum dévient plus étroit (largeur $\sim \frac{1}{\alpha}$) et plus intense (hauteur $\sim \ell n\, \alpha$).

La dérivée de $v^2(x)$ présente des discontinuités en $x = x_s$ et $x = x_\ell$; ces discontinuités sont associées à une pente infinie pour la courbe $f(x)$ en ces points. La présence de ces discontinuités ne modifie pas la généralité des conclusions obtenues dans notre étude.

Le modèle choisi ne décrit pas de façon concrète le comportement de l'interaction $V^2(E)$ au voisinage du seuil d'ionisation dans un atome. Cependant il permet de prévoir qualitativement quelles sont les modifications observées dans les propriétés d'un état autoionisé quand l'énergie de celui-ci diffère peu de l'énergie d'un seuil d'ionisation. Les résultats que nous analysons plus loin ne dépendent pas beaucoup de la forme exacte de la fonction $v^2(x)$. Dans deux articles parus récemment (notre analyse était alors achevée) divers auteurs ont étudié l'effet d'un seuil d'ionisation dans deux modèles différents tenant compte des propriétés générales du continuum au voisinage d'un seuil. Le premier exemple [68] concerne l'excitation en présence d'un rayonnement laser intense d'un état atomique autoionisé $|a\rangle$ voisin du seuil d'ionisation, à partir de l'état fondamental $|g\rangle$. L'intensité du couplage de l'état discret avec le continuum est donnée par

$$V(E)^2 = V_0(E)^2 \frac{(E - E_a + q\,\frac{\Gamma}{2})^2}{(E - E_a)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}$$

pour $E > 0$ où $E_a > 0$, $E_a >> \frac{\Gamma}{2}$.

La "structure" du continuum résulte :

- d'une part de l'interaction avec l'état autoionisé caractérisé par les paramètres E_a , $\frac{\Gamma}{2}$ et q ; ceci apparaît dans le second terme de l'expression donnant $V(E)^2$ qui décrit un profil de Fano ;

- d'autre part de la présence d'un seuil d'ionisation. Ce facteur est introduit dans $V_0(E)$. L'état $|g\rangle$ correspondant à l'état fondamental d'un atome neutre, le continuum décrit un électron en mouvement dans un potentiel coulombien. $V_0(E)$ représente l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique reliant l'état $|g\rangle$ au continuum. $V_0(E)$ varie selon la loi

$$|V_0(E)|^2 = (a+b\,E)^{-9/2} \qquad E \geqslant 0$$

$$|V_0(E)|^2 = a^{-9/2}\, n^{-3}\, \delta(E + 1/(2\,n^2)) \quad E < 0$$

$V_0(E)$ est associé à une série d'états de Rydberg convergeant au seuil et, pour $E = 0$, $|V_0(E)|$ est fini.

Le second exemple étudie les effets de seuil dans le cas du photodétachement d'un ion négatif en présence d'un rayonnement laser intense [69]. Le couplage $|V(E)|^2$ est proportionnel à l'intensité du rayonnement lumineux et à la section efficace de photodétachement en champ faible. Pour un continuum représentant une onde sphérique de moment orbital ℓ , la dépendance au seuil de cette section efficace est donnée par la théorie de Wigner [70]

$$|V(E)|^2 \propto E^{\ell+1/2} \qquad E > 0 \quad .$$

L'expression choisie pour décrire une onde s est

$$|V(E)|^2 = \frac{A\sqrt{\beta E}}{\beta + E} \qquad E > 0 \quad .$$

Dans la suite de notre exposé nous considérons uniquement le cas d'un continuum triangulaire.

2. Densité d'états discrets dans le continuum perturbé.

Le facteur $|a(E)|^2 = \frac{1}{L} c(x)$ (Eq. 7) apparaît dans l'expression des fonctions d'onde exactes du système total. Il représente le poids de l'état discret $|\varphi\rangle$ dans les fonctions d'onde du continuum perturbé : il s'agit par conséquent de la "densité d'états" discrets dans ce continuum. Dans ce paragraphe nous allons étudier quelles sont les modifications apportées à $c(x)$ lorsque le continuum présente un seuil. En utilisant les variables réduites, $c(x)$ a pour expression pour $x \geqslant 0$:

$$c(x) = \frac{I\, v^2(x)}{[x - x_\varphi - I\, f(x)]^2 + [\pi\, I\, v^2(x)]^2} \qquad (1)$$

(cette expression est valable s'il n'apparaît pas d'état discret, c'est-à-dire si $v^2(x)$ et $x - x_\varphi - I\, f(x)$ ne s'annulent pas au même point x_0).

Lorsque le couplage I est faible et quand l'état discret est loin du seuil $|x_\varphi| \gg \frac{1}{\alpha}$, les fonctions $v^2(x)$ et $f(x)$ peuvent être considérées comme constantes sur un intervalle de largeur $2I.\pi\, v^2(x_\varphi)$. La densité d'états présente une résonance centrée en $x_r = x_\varphi + I\, f(x_r)$, de profil lorentzien, de largeur $\gamma \approx 2\pi\, I\, v^2(x_\varphi)$ et de poids $\int_0^{+\infty} c(x)\, dx = 1$. On retrouve les caractéristiques générales d'un état autoionisé (§.I.3).

La largeur en coordonnées réduites est égale au maximum à $2\pi\, I$. Quand l'intensité est grande ou quand l'état discret est situé au voisinage du seuil d'ionisation $|x_\varphi| \lesssim \frac{1}{\alpha}$, le résultat ci-dessus n'est plus valable. En particulier la densité d'états $c(x)$ est profondément

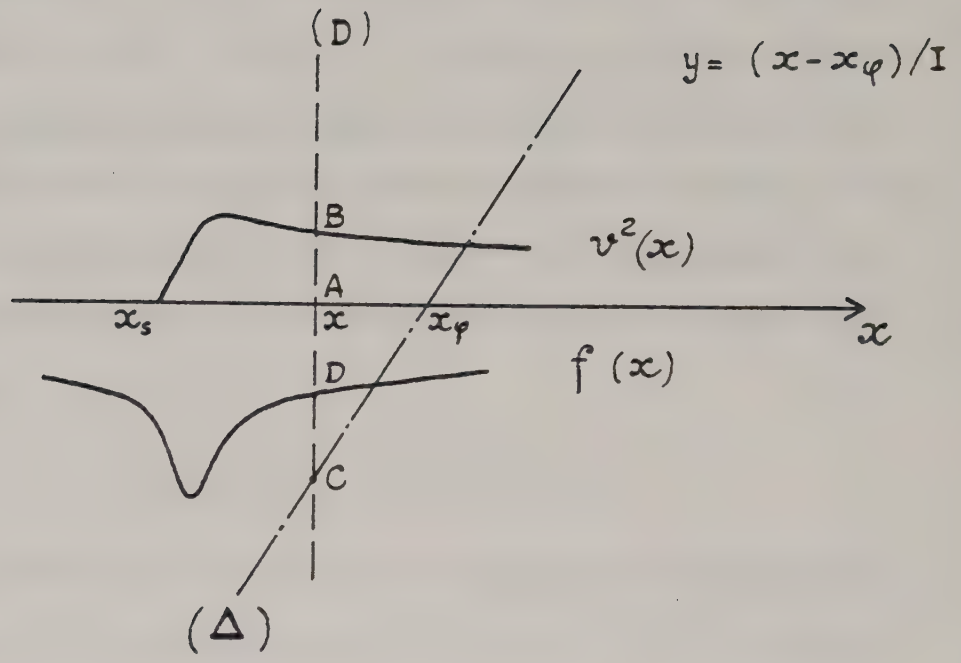


FIGURE IV-2

Construction graphique de la densité d'états c(x) .

modifiée quand la "largeur" $2\pi\ I$ est plus grande que le domaine $|x_\ell| \sim \frac{1}{\alpha}$ de variation rapide du continuum, c'est-à-dire quand $\alpha\ I$ est du même ordre de grandeur ou très supérieur à 1 . Il faut alors étudier explicitement les variations de la fonction $c(x)$.

2.1 Construction graphique de $c(x)$.

Pour étudier les variations de $c(x)$ en fonction de l'intensité I du couplage et de la position x_φ de l'état discret, nous avons utilisé la méthode graphique développée par C. COHEN-TANNOUDJI [40, 71, 72] et déjà présentée dans ce mémoire (Chapitre II, §.1.6.3.).

Il s'agit d'étudier les intersections des courbes $v^2(x)$, $f(x)$ et de la droite Δ d'équation $y = (x - x_\varphi)/I$ avec la droite verticale D d'équation $x = Cte$ (Figure 2). La densité d'états $c(x)$ est donnée par

$$c(x) = \frac{1}{I} \frac{AB}{(CD)^2 + (\pi . AB)^2} \quad . \qquad (2)$$

La variation de $c(x)$ s'obtient en faisant varier la position de la droite D . Lorsque x varie, dans la "montée" rapide du continuum $(x_s < x < x_\ell)$, les variations importantes de $v^2(x)$ et de $f(x)$ induisent des variations de $c(x)$ spectaculaires.

Quand la droite Δ coupe la courbe $f(x)$, en un point x_R situé dans la région où $v(x)$ est lentement variable $(x_R > 1/\alpha)$, les variations de $c(x)$ résultent essentiellement de la modification de la longueur du segment CD . Au voisinage de x_R , $c(x)$ présente un maximum

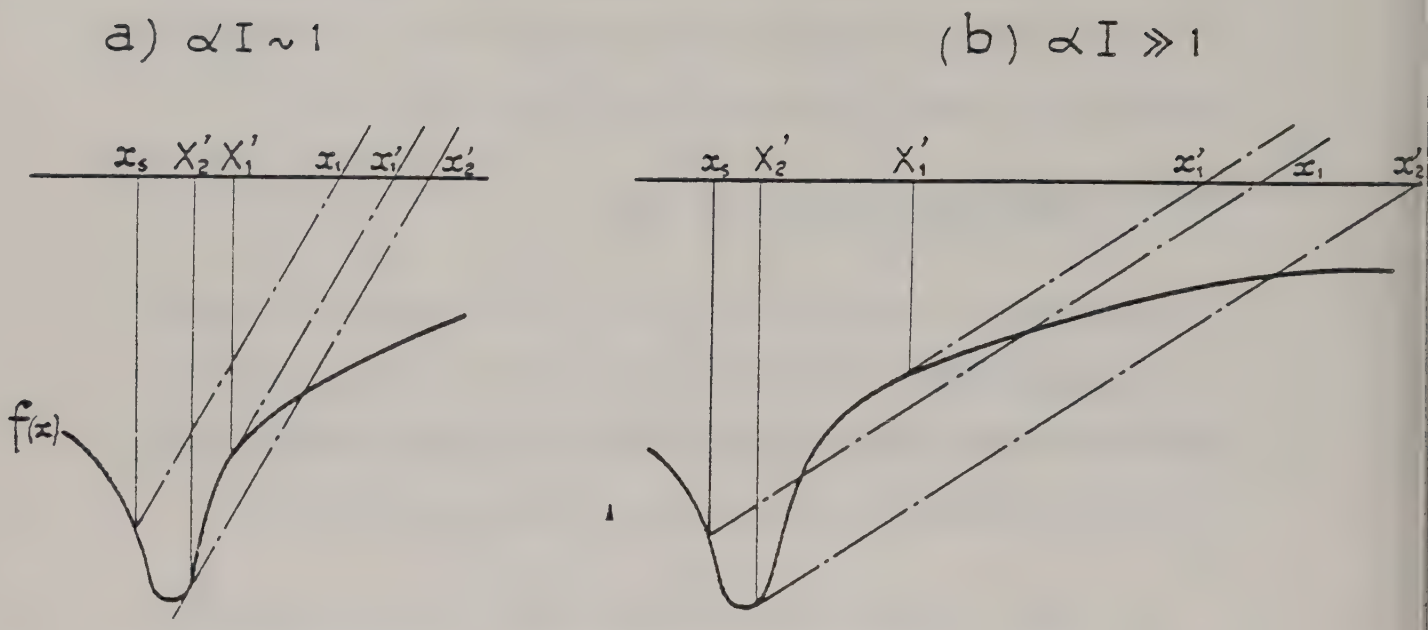


FIGURE IV-3

Conditions d'apparition - d'un état discret $x_\varphi < x_1$

- d'un état quasi-discret $x_1 < x_\varphi < x_2'$

- d'un état quasi-autoionisant $x_\varphi > x_1'$

de profil lorentzien ; ce maximum a pour largeur $\gamma_R = \frac{2\pi\, v^2(x_R)}{1 - I\, f'(x_R)}$ et de poids $\frac{1}{(1 - I\, f'(x_R))}$. (3)

2.2 Existence d'un état discret.

Pour que l'hamiltonien H possède un état discret, il faut que la droite Δ coupe la courbe $f(x)$ en un point x_0 tel que $v^2(x_0) = 0$. Dans le modèle étudié la condition d'existence d'un état discret nécessite $x_0 < 0$.

Il existe toujours un état discret, quelle que soit la valeur de l'intensité du couplage I , si la position de l'état $|\varphi\rangle$ est telle que :

$$x_\varphi \leqslant x_1 \quad \text{avec} \quad x_1 = -I\, f(0) \sim I\, \ell n\, \alpha \quad . \tag{4}$$

Le point x_1 est défini sur la Figure 3.

Dans le cas d'un continuum à front raide, α est grand devant l'unité et x_1 est supérieur à $x_\ell \simeq \frac{1}{\alpha}$. Lorsque le niveau discret non perturbé $|\varphi\rangle$ "pénètre" dans le continuum, il subsiste très longtemps un état propre discret pour l'hamiltonien total. La profondeur x_1 du domaine d'énergie pour lequel cet état discret apparaît, varie lentement avec α , le taux de montée du continuum, mais est proportionnelle à l'intensité I du couplage. Quand $x_\varphi \to x_1$, la position x_R du nouvel état discret converge vers celle du seuil d'ionisation. En même temps le poids de l'état discret diminue. Quand $x_\varphi < x_1$ on observe alors la disparition partielle de l'ionisation du système. Il s'agit encore d'un phénomène de "stabilisation". Tout se passe comme

si l'interaction de l'état $|\varphi\rangle$ avec les états du continuum le repoussait en dessous du seuil d'ionisation. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'intensité I du couplage est plus grande.

Pour une intensité I fixée, on peut dire qu'il y a, en quelque sorte, déplacement du seuil d'ionisation et que le point x_1 pour lequel le phénomène de stabilisation disparaît constitue le "seuil dynamique" (en ce sens qu'il dépend de l'intensité du couplage) [73].

De même, pour une position $x_\varphi > 0$ fixée de l'état $|\varphi\rangle$, il apparaît un état discret lorsque l'intensité du couplage dépasse une valeur critique $I \geqslant I_c \sim \frac{x_\varphi}{\ell n\, \alpha}$. Ainsi dans l'étude du photodétachement d'un état lié $|g\rangle$ d'énergie $Eg < 0$ d'un ion négatif, par un rayonnement laser de fréquence fixée ν_L, telle que $h\nu_L$ soit légèrement supérieur à $|Eg|$, on devrait observer une décroissance rapide du taux de photodétachement dès que l'intensité du rayonnement lumineux dépasse une valeur critique, dans la mesure où l'ionisation multiphotonique est négligeable [69, 73].

Quand le continuum est à bord raide ($\alpha : \infty$) il n'y a pas de seuil dynamique : quelle que soit l'intensité du couplage il y a toujours apparition d'un état discret, mais la position de celui-ci varie comme $-\exp\left(1 + \frac{x_\varphi}{I}\right)$ quand x_φ augmente et son poids décroît exponentiellement.

2.3 Existence juste au-dessus du seuil d'une résonance étroite dans la densité d'états.

Quand la droite Δ possède une interaction x_R avec la courbe $f(x)$ dans la partie rapidement variable du continuum, la densité d'états présente une résonance étroite juste au-dessus du seuil. Pour étudier la condition d'existence de cette résonance étroite on introduit les deux points x'_1 et x'_2, intersections de l'axe des énergies avec les droites de pente $\frac{1}{I}$, tangentes à la courbe $f(x)$ aux points d'abscisses X'_1 et X'_2 respectivement (Fig. 3). On a alors

$$x'_i = X'_i - I\, f(X'_i) \quad \text{avec} \quad f'(X'_i) = \frac{1}{I} \quad . \tag{5}$$

Dans le cas du modèle étudié

$$X'_1 = \frac{1}{\alpha}\left(1 - e^{-\frac{1}{\alpha I}}\right)^{-1}$$

$$X'_2 = \frac{1}{\alpha}\left(1 + e^{-\frac{1}{\alpha I}}\right)^{-1} \quad . \tag{6}$$

(*)

---

* Dans le modèle étudié les deux points X'_1 et X'_2 existent pour une intensité I quelconque car $f(x)$ présente une tangente verticale au point x_ℓ, à cause de la discontinuité de $\frac{d\, v^2(x)}{dx}$. Quand il n'y a pas une telle discontinuité, il y a toujours une seule intersection de Δ avec $f(x)$ quand $I < I_1$ où $\frac{1}{I_1}$ est la pente au point d'inflexion de la courbe $f(x)$. Pour $\alpha : \infty$ il y a un point x'_1 défini par $x'_1 \approx -I\, \ell n\, I$ mais pas de point x'_2.

TABLEAU I

	(A)	(B)
Intensité I du couplage	10^{-3}	10^{-3}
Taux de montée α	10^{3}	10^{5}
position du maximum du couplage : x_ℓ	10^{-3}	10^{-5}
Seuil dynamique x_1	$6.9\ 10^{-3}$	$11.5\ 10^{-3}$
x'_1	$7.4\ 10^{-3}$	$7\ 10^{-3}$
x'_2	$8.2\ 10^{-3}$	$12.2\ 10^{-3}$
x_2	$17.3\ 10^{-3}$	$20.5\ 10^{-3}$

Quand $\alpha I \ll 1$ les points x'_1 et x'_2 sont pratiquement confondus en la position $\sim \frac{1}{\alpha} + I \ell n \alpha$. En ce cas il n'y a toujours qu'une seule intersection entre Δ et $f(x)$. Ce cas correspond à la situation où l'intensité est toujours très faible et les effets de bord sont peu sensibles.

Dans le cas général, tant que x_φ reste inférieur à x'_2 , il subsiste une intersection entre les courbes Δ et $f(x)$ dans la partie rapidement variable de $f(x)$. Cette intersection se traduit dans la densité d'états par une structure de résonance très fine, dissymétrique, très intense située juste au-dessus du seuil (x_s) . Il y a "condensation" de l'état quasi-discret dans les états du continuum proches de la limite d'ionisation. On l'associe à l'apparition d'un état "quasi-discret".

Quand x_φ est supérieur à x'_1 , il y a une intersection entre les courbes Δ et $f(x)$ située dans la partie lentement variable de $f(x)$: ceci se traduit par l'apparition dans la densité d'états d'une résonance large qui a un poids notable ; elle est d'autant mieux observée que x_φ s'éloigne de x'_1 : son profil devient semblable à un profil lorentzien (exception faite des ailes du profil) ; on peut dire qu'il apparaît un état quasi-autoionisé. L'ordre d'apparition (ou de disparition) des états discret (en dessous du seuil x_s), quasi-discret et autoionisé dépend de la position des points x'_1 , x'_2 et du seuil dynamique x_1 (Fig. 3-a, 3-b). Ces positions dépendent du produit αI : nous étudions successivement les cas où $\alpha I \sim 1$ et $\alpha I \gg 1$.

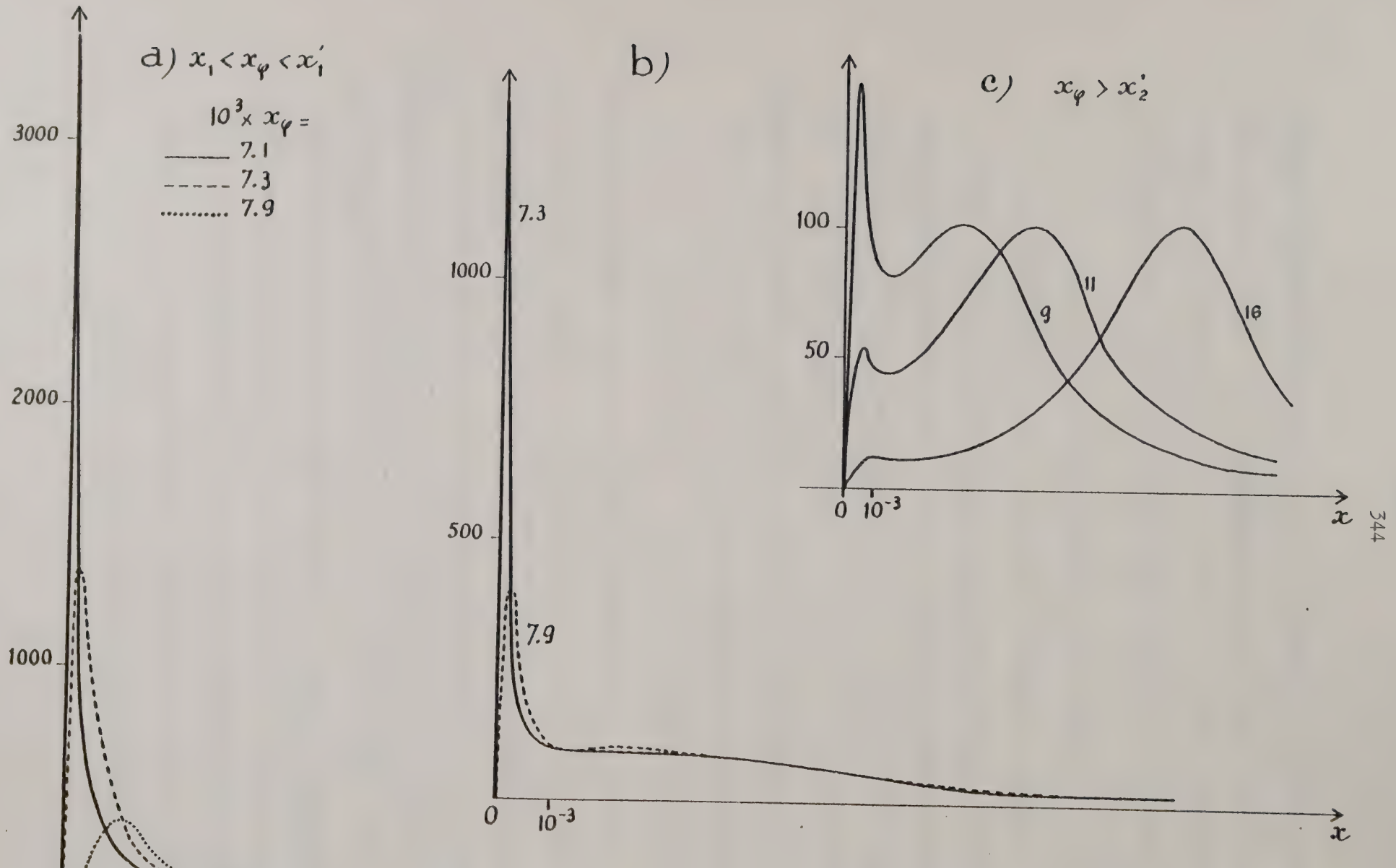


FIGURE IV-4 : Densité d'états c(x) pour $\alpha\, I \sim 1$ $\alpha = 10^3$ $I = 10^{-3}$ et différentes positions de l'état discret notées $10^3 \times x_\varphi$

$x_\ell = 10^{-3}$ $x_1 = 6.9 \times 10^{-3}$ $x_1' = 7.4 \times 10^{-3}$ $x_2' = 8.2 \times 10^{-3}$ $x_2 = 17 \times 10^{-3}$

2.3.1 Cas $\alpha I = \frac{V_{Max}^2}{\ell} \sim 1$.

Lorsque $\alpha I \sim 1$ l'intensité maximale du couplage est de l'ordre de grandeur du domaine d'énergie où $V^2(E)$ présente des variations rapides. Dans ce cas la relation $x_1 < x_1' < x_2'$ est vérifiée (Voir Figure 3-a). La Figure 4 présente l'évolution de la densité d'états, en fonction de la position x_φ de l'état discret, pour des valeurs $\alpha = 10^{+3}$ et $I = 10^{-3}$ données au Tableau I-A.

Tant que l'état $|\varphi\rangle$ est en dessous du seuil dynamique x_1 , il subsiste un <u>état discret</u> d'énergie inférieure au seuil réel x_s . Il s'agit du phénomène de stabilisation. Rappelons que le seuil dynamique se trouve au-dessus du seuil réel x_s . Dans le domaine d'énergie $x \geqslant x_s$ la densité d'états présente une <u>résonance très large et très peu intense</u> : on associe à cette partie de la densité d'états la population du système qui n'est pas emprisonnée dans l'état stable et qui est ionisée.

Quand x_φ passe au-dessus du seuil dynamique, l'état discret précédent disparaît, mais un <u>état quasi-discret</u> apparaît juste au-dessus du seuil sous la forme d'une résonance très intense et très étroite (Fig. 4-a). Au fur et à mesure que x_φ augmente l'amplitude de ce pic diminue et simultanément sa largeur augmente. Dans l'aile de ce pic apparaît une résonance très large d'intensité bien inférieure à celle de l'état quasi-discret (Fig. 4-b).

Quand x_φ devient supérieur à x_2' (Fig. 4-c) l'état quasi-discret disparaît presque complètement : il subsiste sous la forme d'un maximum

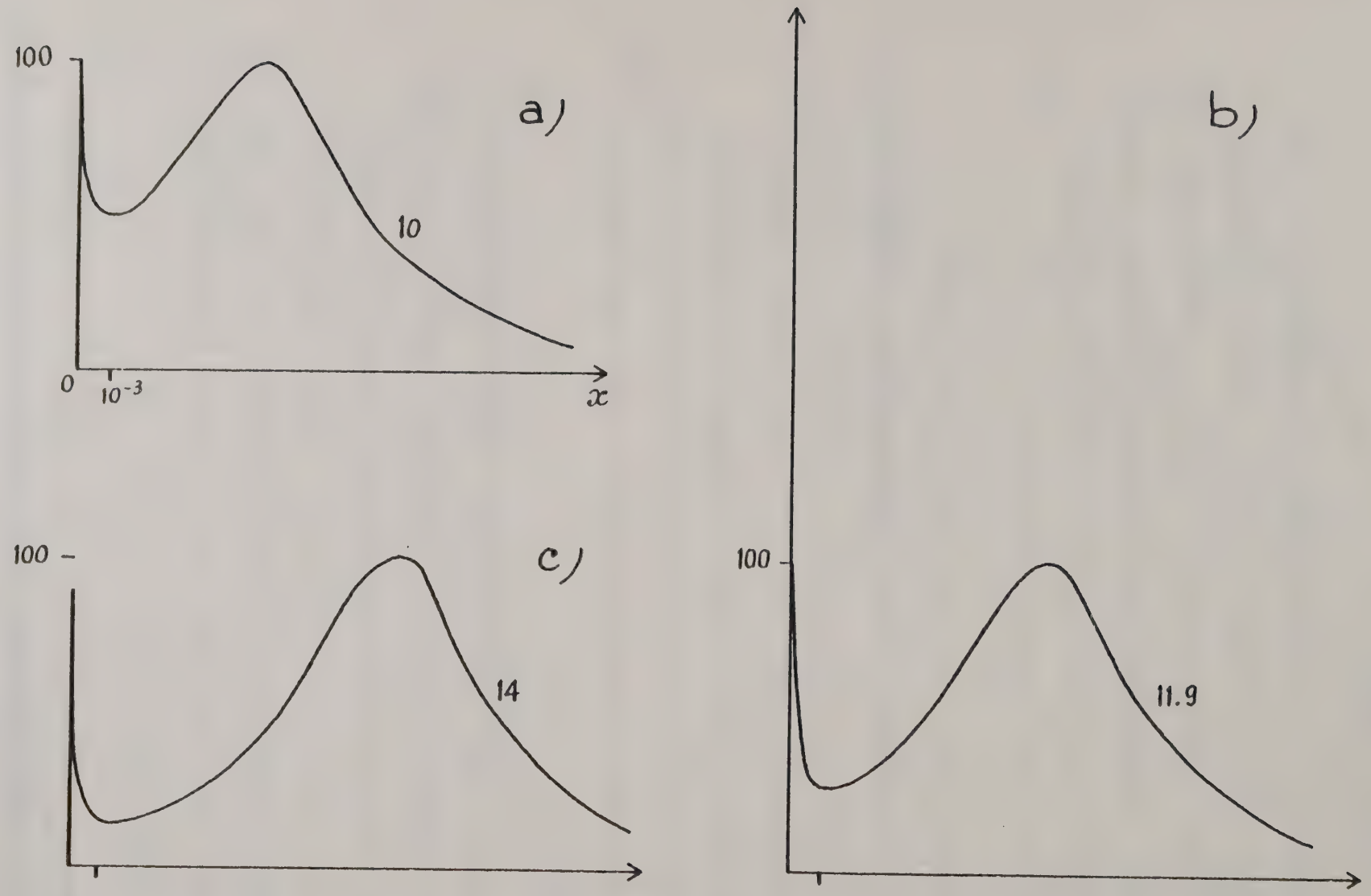


FIGURE IV-5

Densité d'états c(x) pour $\alpha I \gg 1$ $\alpha=10^{5}$ $I=10^{-3}$ et différentes positions de l'état discret noté $10^{+3}.x_{\varphi}$

$x_{\ell} = 10^{-5}$ $x_1 = 11.5\ 10^{-3}$ $x'_1 = 7.10^{-3}$ $x'_2 = 12.2\ 10^{-3}$ $x_2 = 20.5\ 10^{-3}$

peu prononcé au voisinage de x_ℓ . Par contre la résonance de profil quasi-lorentzien prend forme : il s'agit d'un état quasi-autoionisé. La largeur de cette résonance tend vers la limite $\gamma \sim 2\pi\, I$ et sa hauteur atteint la valeur $\frac{1}{\pi^2\, I}$ quand x_φ croît. Elle est centrée en $x_\varphi + I\, f(x_\varphi)$. Le profil est lorentzien en son centre mais il est tronqué pour $x < 0$. On peut considérer que le couplage entre l'état discret $|\varphi\rangle$ et le continuum se traduit par l'apparition d'un état autoionisé presque pur quand l'extremum peu prononcé situé au voisinage du seuil devient, par exemple, dix fois moins intense que le maximum de la densité d'états. Cette condition est vérifiée pour $x_\varphi > x_2$. Dans le modèle choisi, l'abscisse x_2 est donnée par la relation

$$x_2 \sim \frac{1}{\alpha} + I\,(\ell n\, \alpha + 3\pi) \quad . \tag{7}$$

Cette valeur x_2 dépend lentement de α mais varie linéairement avec l'intensité du couplage.

2.3.2 Cas où $\alpha I = \frac{V_{Max}^2}{\ell} >> 1$.

Lorsque $\alpha I >> 1$, l'état discret $|\varphi\rangle$ est dans la région proche du seuil, très fortement couplé à un continuum présentant une montée très rapide. Dans ce cas la relation $x'_1 < x_1 < x'_2$ est vérifiée (Fig. 3-b). La Figure 5 présente l'évolution de la densité d'états pour différentes valeurs de x_φ dans le cas où $\alpha = 10^5$ et $I = 10^{-3}$ (cf. Tableau I-B).

Quand l'état discret a une position en dessous du seuil dynamique mais au-dessus de x'_1 $(x'_1 \leqslant x_\varphi \leqslant x_1)$, les trois structures précédentes apparaissent à la fois (Fig. 5-a) :

- un <u>état discret</u> dont la position x_0 est très voisine du seuil mais dont le poids $(1 - I\, f'(x_0))^{-1}$ est faible car il est dans une région où $f'(x)$ est grand (avec les valeurs choisies pour α et I et $x_\varphi = 10.10^{-3}$, $x_0 = -10^{-5}$ et le poids = $1.7\ 10^{-2}$) ;

- un <u>état quasi-discret</u> de profil très dissymétrique dont la position x_d est presque symétrique de x_0 par rapport au seuil réel x_s . Cette résonance est très étroite, sa largeur a pour ordre de grandeur $\gamma_d \approx \frac{2\pi}{1 - I\, f'(x_d)}$. La lauteur de l'état quasi-discret est voisine de $\frac{1}{\pi^2 I}$ car x_d est voisin ou supérieur à x_ℓ ;

- un état <u>quasi-autoionisé</u> qui est représenté par une résonance quasi-lorentzienne en son centre, dont la forme (largeur $\sim 2\pi I$ et hauteur $\sim \frac{1}{n^2 I}$) dépend peu de x_φ .

Ainsi quand le couplage est fort ou quand le continuum est de montée très rapide on peut observer l'état quasi-autoionisé avant que le phénomène de stabilisation ait disparu.

Quand x_φ augmente et passe au-dessus du seuil dynamique (qui est très éloigné du seuil réel) et pour $x_1 \leqslant x_\varphi \leqslant x'_2$ (Fig. 5-b) l'état discret disparaît : l'<u>état quasi-discret</u> est alors considérablement renforcé. Il apparaît comme dans le cas $\alpha\, I \sim 1$ sous la forme d'un pic très étroit et très dissymétrique. Cet état quasi-discret, dont la hauteur diminue très rapidement quand x_φ augmente, coexiste avec l'état <u>quasi-autoionisé</u> dont l'aspect n'est pas beaucoup modifié par rapport au cas $x'_1 < x_\varphi < x_1$.

Au-delà de x'_2 seul l'état quasi-autoionisé subsiste. On peut

comme dans le cas $\alpha\, I \sim 1$ définir une position x_2 au-delà de laquelle on peut considérer l'état autoionisé presque pur (cf. Tableau I-b). La largeur de cet état autoionisé est voisine de $2\pi\, I$.

La disparition de l'état quasi-discret se fait lorsque l'état $|\varphi\rangle$ a déjà pénétré très profondément dans le continuum : les effets de seuil se manifestent d'autant plus que le continuum a un front raide. Dans le modèle d'un continuum à bord raide $\alpha : \infty$ le taux de montée du continuum est infiniment grand. Il y a alors toujours un état discret et un état quasi-discret de position symétriques $|x_0| = e^{-(1+x_\varphi/I)}$ et dont le poids est de l'ordre de $\frac{1}{I}\, e^{-(1+x_\varphi/I)}$. Simultanément la largeur de l'état quasi-discret diminue dans les mêmes proportions.

En conclusion, lorsqu'un état discret couplé à un continuum possédant un seuil, "pénètre" dans ce continuum :

- il apparaît un <u>nouvel état discret</u> d'énergie inférieure au seuil tant que la position de l'état discret non perturbé est inférieure à $x_1 \sim I\, \ell n\, \alpha$; x_1 varie lentement avec α , le taux de montée du continuum, mais est proportionnel à l'intensité I du couplage ;

- quand cet état discret disparaît ($x_\varphi > x_1$ et α fini) il est remplacé par un <u>état quasi-discret</u>, dégénéré avec les états du continuum et de position voisine du seuil ;

- il se forme aussi un <u>état quasi-autoionisé</u> sous la forme d'une résonance large, d'allure lorentzienne. Cet état est presque pur quand $x_\varphi > x_2$ $(\sim I\, \ell n\, \alpha + 3\pi\, I)$.

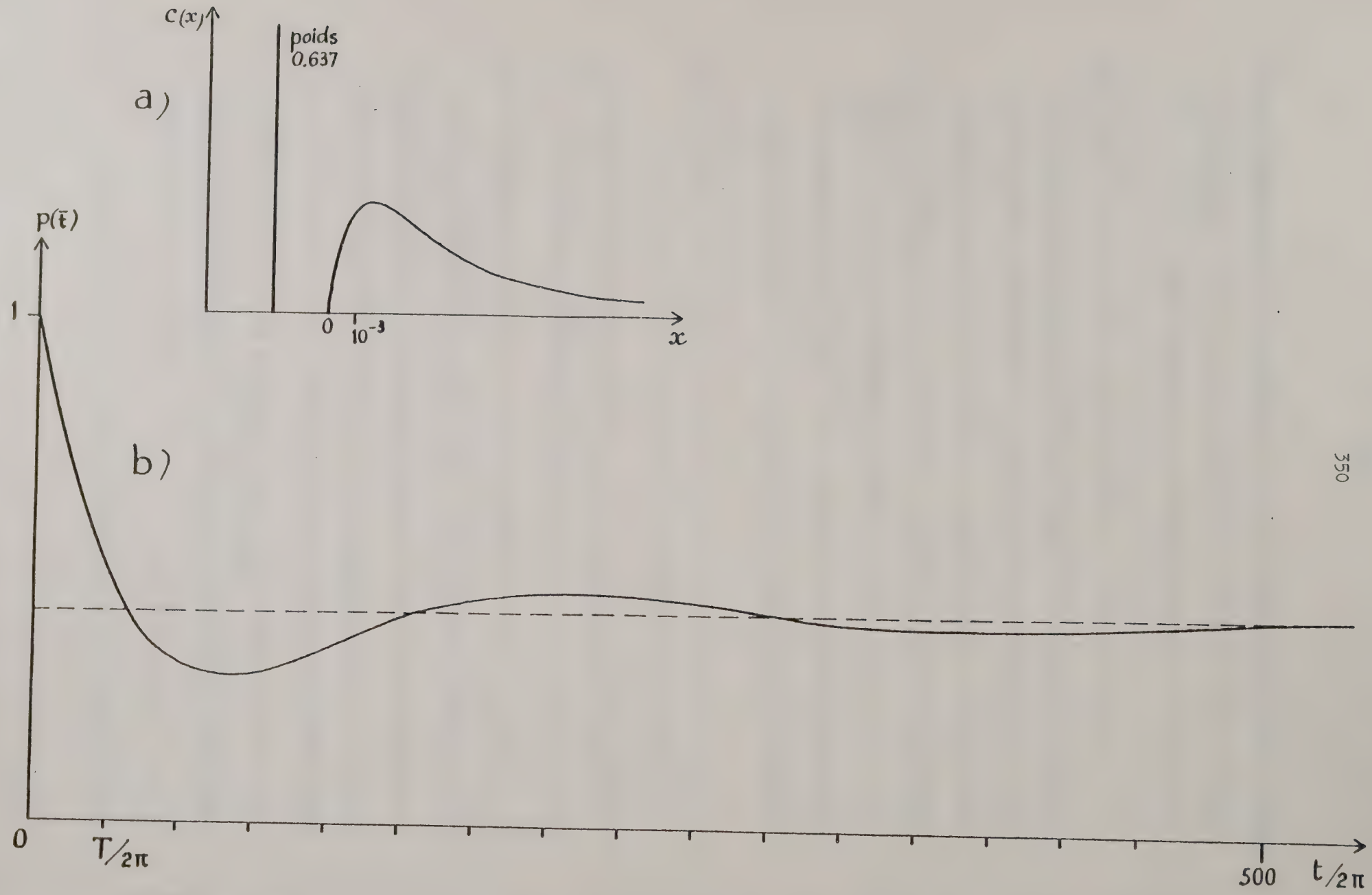


FIGURE IV-6 : Evolution au cours du temps de la population de l'état discret $|\varphi\rangle$ $\alpha=10^{3}$ $I=1\times10^{-3}$ $x_{\varphi}=4\times10^{-3}$
La densité d'états est présentée dans la partie a).

Cependant la densité d'états ne présente jamais un profil rigoureusement lorentzien, même lorsque $x_\varphi \gg x_2$. Au voisinage du seuil d'ionisation, $c(x)$ présente toujours un petit maximum peu intense, "trace" de l'état quasi-discret.

3. Evolution au cours du temps de la population de l'état discret $|\varphi\rangle$.

On suppose que le système est préparé à l'instant initial dans l'état discret $|\varphi\rangle$ et on étudie la probabilité $P(t)$ de retrouver le système dans le même état à l'instant t . En introduisant le temps réduit, $\bar{t} = L\, t$, cette probabilité est obtenue en calculant numériquement la transformée de Fourier de la densité d'états

$$P(\bar{t}) = |\langle\varphi|U(\bar{t})|\varphi\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{+\infty} c(x)\, e^{-ix\bar{t}}\, dx\right|^2 \quad . \qquad (1)$$

Dans tous les cas la densité d'états présente une décroissance lente pour $x \gtrsim x_\varphi$ sur un domaine de largeur $\gamma \sim \pi\, I$. Cette largeur γ est liée au temps caractéristique $T = \frac{1}{2\pi\, I}$ représentant la durée de vie de l'état quasi-autoionisé.

Quand la position de l'état $|\varphi\rangle$, qui a "pénétré" dans le continuum, est en dessous du seuil dynamique x_1 , le système ne s'ionise pas totalement : lorsque $\bar{t} \to \infty$ une partie de la population du système est emprisonnée dans l'état discret de position x_0

$$P(\bar{t}) \xrightarrow[\bar{t}\to\infty]{} \left(\frac{1}{1 - I\, f'(x_0)}\right)^2 \quad .$$

Au temps de l'ordre de T , $P(\bar{t})$ présente des oscillations amorties qui disparaissent pour $\bar{t} \gg T$. Il s'agit d'oscillations de Rabi entre l'état discret et la résonance située dans le continuum au voisinage de x_φ . La Figure 6 présente la variation de la densité $c(x)$ (pour $\alpha = 10^3$, $I = 10^{-3}$ et $x_\varphi = 4.10^{-3} < x_1$) , ainsi que l'évolution au cours du temps de $P(\bar{t})$.

Pour $x_\varphi \gg x_2$, la densité d'états présente une résonance centrée en $x_\varphi + I\,\delta(x_\varphi)$ de profil quasiment lorentzien traduisant l'existence d'un état quasi-autoionisé. $P(\bar{t})$ suit une loi de décroissance exponentielle de constante de temps égale à T , sur une durée de l'ordre de quelques T . Aux temps longs l'effet de seuil, qui apparaît dans la densité d'états $c(x)$ par une variation très rapide au voisinage de $x \approx x_s$, devient important : $P(\bar{t})$ décroît alors beaucoup plus lentement qu'une exponentielle [40, 71, 72]. Il apparaît de plus des oscillations d'une fréquence inversement proportionnelle à l'écart entre l'énergie de l'état quasi-autoionisé et celle du maximum peu intense voisin du seuil.

Pour des valeurs intermédiaires de x_φ $(x_1 \ll x_\varphi \ll x_2)$, $P(\bar{t})$ ne suit pas une loi de décroissance exponentielle, même pour des temps courts (de l'ordre de T). Des oscillations sont encore observables mais l'amplitude des modulations devient négligeable quand le poids de l'état quasi-autoionisé est trop faible ($x_\varphi \to x_1'$).

Nous n'étudierons pas davantage l'évolution au cours du temps de la population de l'état discret $|\varphi\rangle$, cette étude ayant déjà été

effectuée de façon détaillée par différents auteurs [69, 71]. Remarquons cependant que, lorsque l'état discret $|\varphi\rangle$ pénètre dans le continuum, on ne peut décrire l'évolution de $P(\bar{t})$ par une loi simple, même pour des temps $\bar{t}$ de l'ordre de T. En particulier on ne peut définir une durée de vie.

4. Profils observés dans les spectres de photoabsorption.

4.1 Densités de force d'oscillateur.

Supposons maintenant que le système précédent (état discret $|\varphi\rangle$ couplé à un continuum pour lequel les effets dus à la présence d'un seuil d'ionisation ne peuvent être négligés) soit excité à partir d'un état $|g\rangle$ par absorption d'un rayonnement lumineux peu intense. La probabilité d'excitation d'un état du continuum perturbé $|\Psi_E)$ d'énergie supérieure au seuil $(E > 0)$ a pour expression, pour $E \geqslant 0$

$$\mathcal{J}(E) = |\langle g|D|\Psi_E)|^2 = \frac{(q_E + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} |\langle g|D|\varphi_E\rangle|^2 \qquad (1)$$

où $$\varepsilon = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\pi V(E)^2} = \frac{x - x_\varphi - I\, f(x)}{\pi I\, v^2(x)}$$

et q_E est le "paramètre de Fano"

$$q_E = \frac{\langle g|D|\varphi\rangle + PP\int_0^\infty dE' \frac{V(E')}{E - E'} \langle g|D|\varphi_{E'}\rangle}{\pi \langle g|D|\varphi_E\rangle V(E)} \quad .$$

Lorsque la structure du continuum varie rapidement avec l'énergie, les variations du paramètre q_E ne peuvent être négligées.

$$\mathcal{J}(E_0) = |\langle g|D|\Psi_{E_0}\rangle|^2 = \frac{\delta(E-E_0)}{1-F'(E_0)} \left[\langle g|D|\varphi\rangle + \int_0^\infty dE' \frac{V(E')}{E_0-E'} \langle g|D|\varphi_{E'}\rangle\right]^2 \quad \text{avec} \quad E_0 < 0 \quad . \tag{2}$$

Nous supposons que dans le continuum non perturbé, la densité de force d'oscillateur est proportionnelle à la densité d'états définie par l'intensité du couplage $V(E)^2$. Dans ce cas :

$$\langle g|D|\varphi_E\rangle = d\ \langle g|V|\varphi_E\rangle \quad . \tag{3}$$

On pose $$\langle g|D|\varphi\rangle = d\ t \tag{4}$$

où la constante t est homogène à l'inverse d'une énergie. On peut introduire la variable réduite T définie par

$$t = T\ L \quad . \tag{5}$$

Dans ce cas le paramètre de Fano a pour expression :

$$q_E = q_x = \frac{T + I\ f(x)}{\pi\ I\ v^2(x)} \quad . \tag{6}$$

La probabilité d'excitation du continuum perturbé à une énergie supérieure à celle du seuil a pour expression :

$$x > 0 \qquad \mathcal{J}(x) = d^2\ L\ c(x)\ (x - x_\varphi + T)^2 \quad . \tag{7}$$

Le poids d'une résonance discrète est proportionnel à

$$x_0 < 0 \qquad \mathcal{J}(x_0) \propto \delta(x-x_0)\ \frac{[T + I\ f(x_0)]^2}{1 - I\ f'(x_0)} \quad . \tag{8}$$

La densité de force d'oscillateur dans le spectre d'absorption est proportionnelle à la densité d'états $c(x)$ modulée par le terme d'interférence entre voies de photoionisation $(x - x_\varphi + T)^2$. L'allure générale du profil d'absorption (position et largeur des résonances) est déterminée par la structure de la densité d'états. La présence du terme d'interférence modifie le profil en pouvant renforcer ou annuler les résonances.

Lorsque le continuum non perturbé ne peut être excité directement à partir de l'état fondamental $|g\rangle$, le paramètre de Fano est infiniment grand ($d=0$ et $T:\infty$) : il n'y a qu'une "voie de photoionisation", donc pas d'interférence . Le profil d'absorption $\mathcal{J}(x)$ est alors proportionnel à la densité d'états $c(x)$.

Dans le cas général le paramètre de Fano est pratiquement constant, sauf au voisinage du seuil où il présente des variations rapides (quand $x - x_s \to 0_+$ $|q_x| \to \infty$). Le paramètre q n'a plus alors de signification intéressante. Dans la région où le continuum est quasiment plat $x_\ell < x \ll 1$, les variations de q sont essentiellement dues aux variations de $f(x)$ et ne dépendent pas de l'intensité du couplage :

$$q_x \sim \frac{T}{\pi I} + \frac{f(x)}{\pi} \quad .$$

4.2 Profils d'absorption.

Pour une valeur donnée du paramètre T , le profil se présente comme un profil de Fano classique sauf au voisinage du seuil où des modifications spectaculaires peuvent apparaître. Celles-ci ont deux

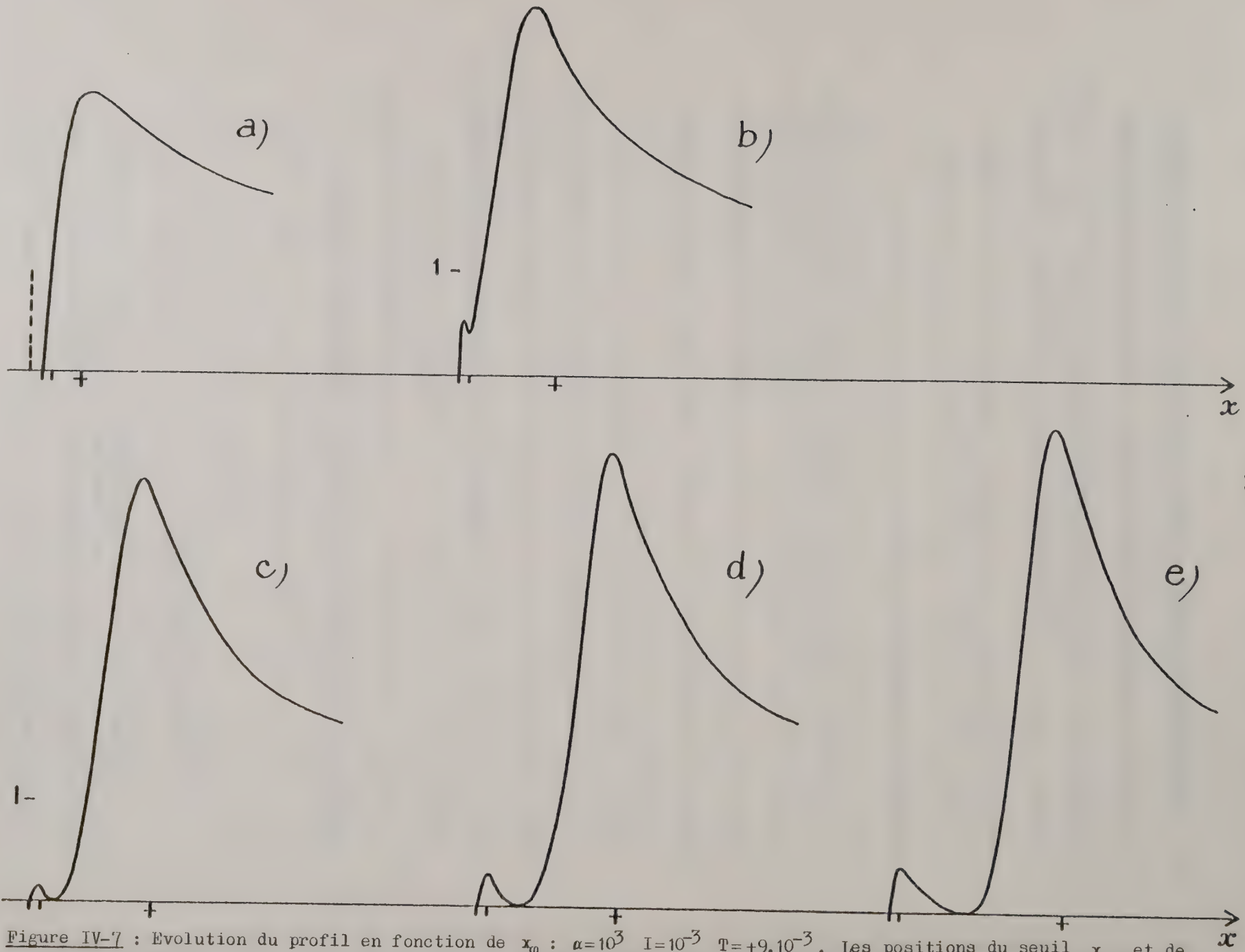


Figure IV-7 : Evolution du profil en fonction de x_φ : $\alpha=10^3$ $I=10^{-3}$ $T=+9.10^{-3}$. Les positions du seuil x_s et de x_ℓ sont indiqués par ⊓. La position de l'état discret par ⊤. Le pic discret est représenté en a) par ----

sources :

- dans la densité d'états qui peut présenter au voisinage du seuil des résonances étroites associées aux états discret et quasi-discret,
- et dans le terme d'interférence entre "les voies de photoionisation".

Quand il y a "convergence" entre la position d'une résonance étroite et la position des interférences destructives ($x_i = x_\varphi - T$) il n'y a pas de structure étroite observable dans la densité de force d'oscillateur. Ce profil apparaît essentiellement comme un profil de Fano "tronqué" par la présence du seuil.

Au contraire lorsque les interférences entre voies de photoionisation sont constructives au voisinage du seuil et destructives pour des énergies plus élevées, il y a renforcement des structures étroites situées au voisinage du seuil. Simultanément il peut y avoir disparition de la résonance large associée à l'état autoionisé.

A titre d'illustration la Figure 7 présente l'évolution de la densité de force d'oscillateur en fonction de la position x_φ de l'état discret $|\varphi\rangle$ quand $\alpha = 10^3$ et $I = 10^{-3}$, et pour la valeur de $T = +9.10^{-3}$, ce qui correspond loin du seuil à la valeur de $q \simeq 2.8$ et près du seuil à $q \sim 2$. Les interférences destructives apparaissent à une énergie inférieure à celle de l'état discret x_φ . Les Figures 7a-b-c montrent la disparition quasi-totale des structures étroites voisines du seuil observées dans la densité d'états tant que $x_\varphi \lesssim 11.10^{-3}$ (voir Figure 4) : simultanément la résonance large associée à l'état autoionisé paraît amplifiée. Dès que l'état discret $|\varphi\rangle$ pénètre dans le continuum le spectre de photoabsorption présente une résonance large

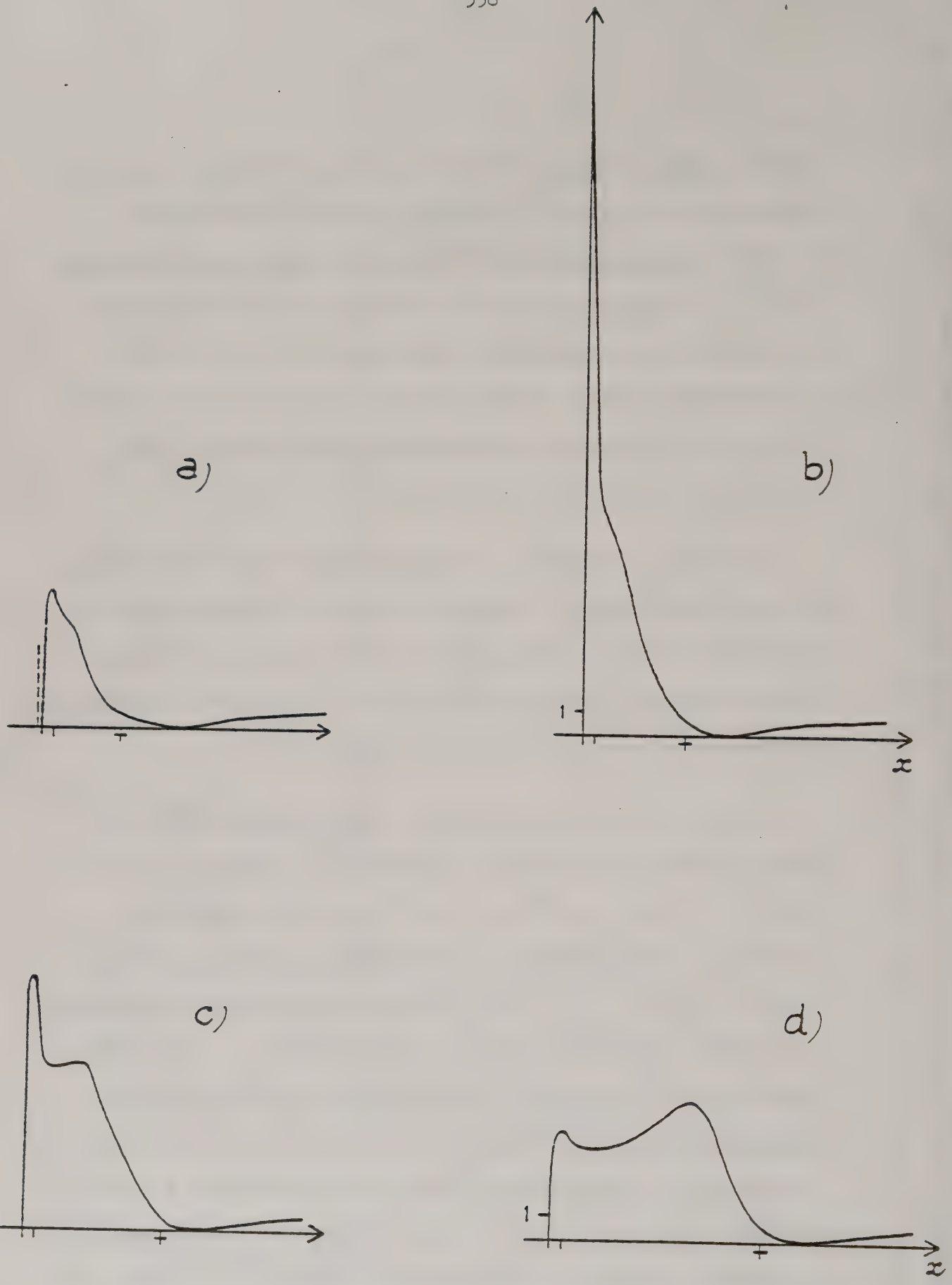


Figure IV-8 : Evolution du profil en fonction de x_φ (idem Fig. 7)
$\alpha = 10^3$ $I = 10^{-3}$ $T = -3.10^{-3}$.
Noter le changement d'échelle par rapport à la Figure 7.

dont la position diffère peu de celle de l'état discret. Quand l'état $|\varphi\rangle$ atteint la position x_2 et au-delà (Fig. 7-e) le profil est un profil de Fano sauf au voisinage du seuil où il décroît brusquement à zéro.

Par contre, on a représenté sur la Figure 8 la densité de force d'oscillateur pour les mêmes valeurs de α et I mais pour une valeur du paramètre $T = -3.10^{-3}$ (c'est-à-dire $q \sim -2$). La résonance étroite qui apparaît au voisinage du seuil est renforcée par rapport à celle présente dans la densité d'états. Ainsi dans le cas (8-a) où $x_\varphi = 6.10^{-3}$ les interférences entre voies de photoionisation "renforcent" le pic correspondant à l'état discret et font disparaître la résonance large associée à l'état autoionisé. Quand $x_\varphi = 8.10^{-3}$ (Fig. 8-b) l'état discret a disparu mais l'état quasi-discret qui lui succède est considérablement "affiné" par le même effet d'interférences. Quand x_φ croît (Fig. 8-c) la structure du spectre se "dédouble" : la résonance étroite devient d'une intensité comparable à celle de la résonance large. Le spectre diffère fondamentalement d'un profil de Fano classique. L'effet du seuil reste donc important pour $x_\varphi = 16.10^{-3}$ (Fig. 8-d), alors que la densité d'états est essentiellement une résonance quasi-lorentzienne (état quasi-autoionisé) la densité de force d'oscillateur présente au seuil une résonance large $\gamma_f \sim 14.10^{-3}$ de profil complexe. Le spectre ne présente un profil de Fano que lorsque l'état discret a pénétré dans le continuum bien au-delà de x_2 .

On peut enfin examiner l'évolution des profils quand on fait varier non plus la position de l'état discret x_φ mais l'intensité I du

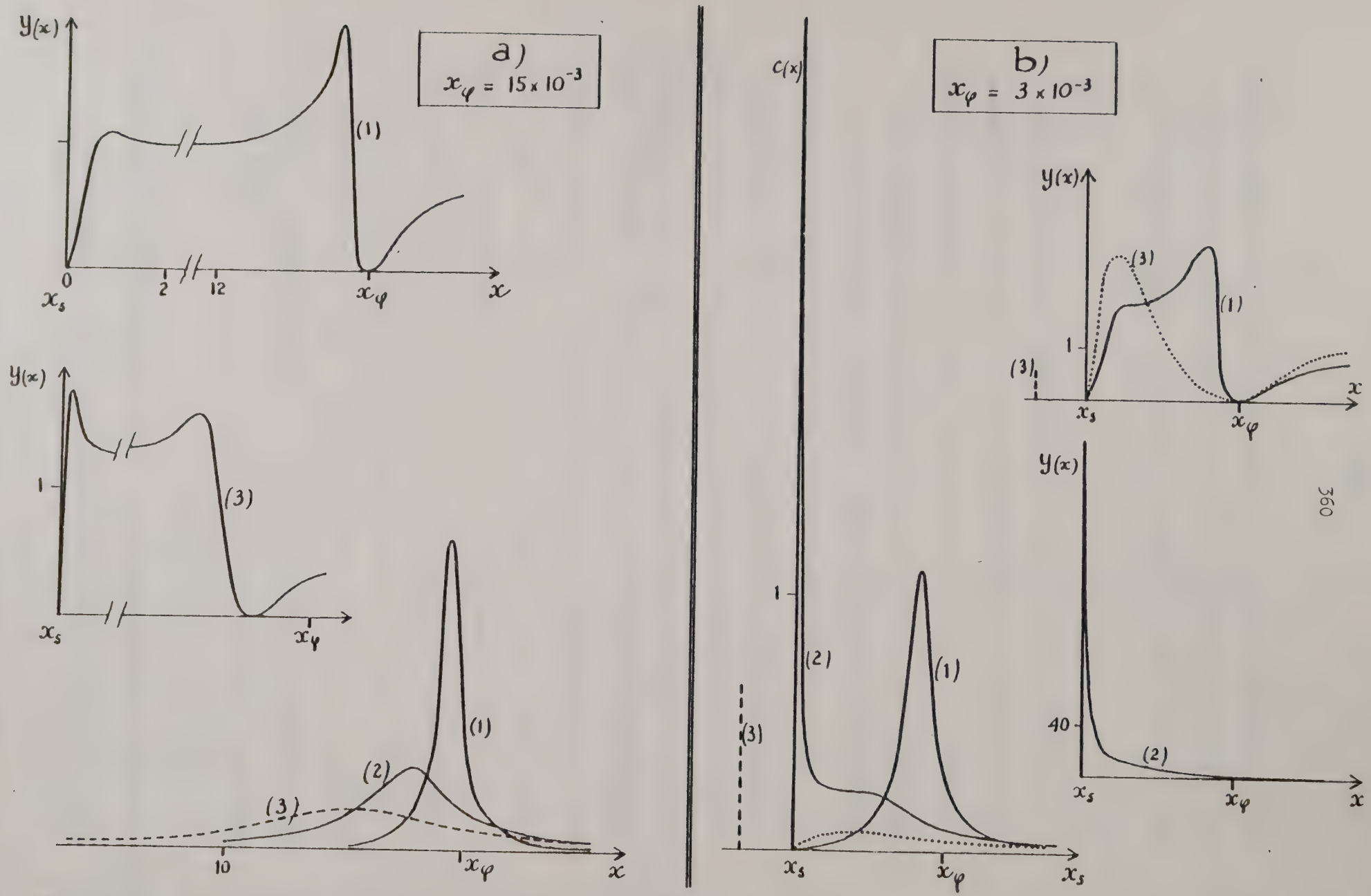


Figure IV-9 : Evolution des profils observés dans la densité d'états c(x) et dans la densité de force d'oscillateur $y(x)$ en fonction de l'intensité du couplage I et pour deux positions de l'état discret x_φ. (1) $I = 10^{-4}$ (2) $I = 4.10^{-4}$ (3) $I = 8.10^{-4}$.

couplage. Cette évolution présente dans les deux cas les mêmes caractéristiques. On a représenté (Fig. 9) les différentes densités d'états $c(x)$ et de force d'oscillateur $\mathcal{J}(x)$ pour un continuum caractérisé par un taux de montée $\alpha = 10^3$, couplé à un état discret dont la position x_φ est située au-dessus du seuil. L'intensité du couplage varie mais en restant toujours très faible ($I \ll 1$ et $\alpha I \sim 1$). La densité de force d'oscillateur est tracée pour $T=0$: le paramètre $q_x = \frac{f(x)}{\pi v^2(x)}$ ne dépend pas alors de l'intensité.

Dans le cas 9a) l'état discret est situé bien au-dessus du seuil d'ionisation $x_\varphi = 15.10^{-3}$. Quand I croît, la résonance observée dans la densité d'états présente un profil lorentzien dont la largeur croît ($\propto I$), tandis que la hauteur diminue ($\propto 1/I$). Simultanément la résonance se déplace en se rapprochant légèrement du seuil. Les effets de bord ont un effet négligeable sur $c(x)$: l'évolution du profil est analogue à celle que l'on prévoit en ne tenant pas compte des effets de bord. Les profils $\mathcal{J}(x)$ observés dans les spectres d'absorption sont des profils de Fano avec une très bonne approximation ; leur forme varie peu avec I, mis à part leur élargissement. Ces profils de Fano sont tronqués au seuil d'ionisation et y présentent un maximum d'autant plus important que I devient plus grand : ceci correspond à un renforcement de l'état quasi-discret voisin du seuil.

Dans le cas 9b) l'état discret est situé très près du seuil $x_\varphi = 3.10^{-3}$. Les effets dus au seuil sont spectaculaires. Quand I augmente la densité d'états ne peut plus être assimilée à un profil lorentzien : au contraire du cas précédent et de façon un peu paradoxale

quand $I = 4.10^{-4}$ on n'observe plus un élargissement du profil mais au contraire juste au-dessus du seuil l'apparition d'un état quasi-discret de largeur très fine et de profil dissymétrique. Ce profil possède une aile étendue dans la partie $x > 0$, correspondant à la trace de l'état quasi-autoionisé. Pour $I = 8.10^{-4}$ il apparaît un état discret de position $x_0 < x_s$ suivi dans le continuum par une structure large, peu intense. Dans cet exemple les profils observés dans la densité de force d'oscillateur $\mathcal{J}(x)$ n'ont plus rien de commun avec des profils de Fano. Pour l'intensité du couplage $I = 10^{-4}$, les interférences entre voies de photoionisation renforcent la résonance au voisinage du seuil : $c(x)$ a un profil lorentzien, mais $\mathcal{J}(x)$ n'est plus une structure ayant un profil caractéristique, il s'agit d'une résonance large dans laquelle les maximums dus à l'état quasi-autoionisé et à l'état quasi-discret ne sont pas résolus. Quand I croît, on observe tout d'abord un renforcement très important de l'intensité de l'état quasi-discret $(I = 4.10^{-4})$; mais, quand l'état discret apparaît $(I = 8.10^{-4})$, le fond continu apparaissant à $x > 0$ garde une intensité importante.

En conclusion, dans ce dernier chapitre, nous avons pu mettre en évidence les modifications apportées aux propriétés d'un système comportant un état discret couplé à un continuum lorsque le continuum possède un seuil. Le modèle introduit est très schématique. Il a l'avantage d'être simple ce qui rend possible une analyse détaillée des résultats obtenus.

Nous avons montré, dans ce chapitre, et ceci est analogue aux conclusions que nous avons faites dans les chapitres précédents, que les caractéristiques d'une observable, comme la densité de force d'oscillateur, dépend de deux facteurs différents. Tout d'abord la structure de la densité d'états joue un rôle capital : celle-ci était associée dans les chapitres précédents aux interférences entre les "voies d'autoionisation". Dans tous les cas l'apparition d'un pic infiniment fin dans la densité d'états (par exemple quand on modifie l'intensité du couplage), associée à un état discret, traduit le phénomène de stabilisation. Le deuxième facteur provient des interférences entre "voies de photoionisation". Celles-ci peuvent modifier profondément les spectres, en particulier, lorsque elles sont destructives au voisinage du seuil les résonances étroites disparaissent. Par contre, lorsque elles y sont constructives, il y a un renforcement des structures étroites et éventuellement une modification totale de l'aspect du spectre. Toute analyse qualitative rapide des phénomènes fins apparaissant au voisinage d'un seuil est donc à peu près impossible et ne permet pas de tirer des informations concernant les propriétés de l'hamiltonien H_0 .

CONCLUSION

1. Bilan de cette étude.

Nous avons abordé l'étude des spectres de photoionisation d'atomes alcalins en présence d'un champ électrique par l'analyse générale des systèmes comportant plusieurs états discrets couplés à plusieurs continuums. Nous avons montré que deux méthodes de résolution, méthodes de Fano et de l'opérateur résolvante sont complètement équivalentes quand les couplages sont indépendants du temps. La méthode de la résolvante a pour vocation de décrire la dynamique des processus physiques mis en jeu : elle permet de calculer l'état d'ionisation du système, par exemple, ou les spectres de "photoélectrons" observés à saturation. La méthode de Fano permet de calculer explicitement les fonctions propres de l'hamiltonien total et donc de calculer les variations en énergie d'observables du système.

Le spectre en énergie de n'importe quelle observable met en évidence des phénomènes d'interférence . En confrontant les deux méthodes de résolution, nous avons montré que l'on pouvait distinguer de façon générale deux types d'interférences , appelées par référence aux spectres de photoionisation : interférences entre "voies d'autoionisation"

et entre "voies de photoionisation". La première série d'interférences est contenue dans un terme qui est commun à toutes les observables et que nous avons défini comme une "densité d'états". Celle-ci indique le nombre, la position approximative et la largeur des résonances présentes dans le spectre. Par exemple dans l'étude du couplage résonnant de deux niveaux discrets par un champ électro-magnétique d'intensité variable, l'effet Autler-Townes, qui correspond au dédoublement du spectre de fluorescence, est associé à l'existence dans la "densité d'états", pour une intensité suffisamment grande, de deux résonances bien résolues. La deuxième série d'interférences est caractéristique de l'observable étudiée. Elle apparaît dans un terme qui module la densité d'états et qui est à l'origine des asymétries observées dans le spectre. Quand ces interférences entre "voies de photoionisation" sont destructives, on les associe à l'existence d'un "minimum de Fano".

Nous avons utilisé cette distinction entre phénomènes d'interférence pour décrire les spectres Stark de photoionisation de l'état $5\ ^2P_{3/2}\ m_j=3/2$ du rubidium. Nous avons montré que la présence de résonances supplémentaires dans la "densité d'états" pouvait être expliquée en tenant compte de l'interaction spin-orbite qui couple, au continuum excité par absorption de photons, des états discrets que l'on ne peut pas atteindre directement. L'aspect des spectres et la forme de ces résonances varient suivant la polarisation de la radiation photoionisante : c'est une conséquence des interférences entre "voies de photoionisation".

L'exemple du spectre de photoionisation Stark d'un état excité du

sodium nous a permis de montrer qu'il est parfois possible de déduire de l'analyse des profils des informations sur l'importance relative des différentes interactions mises en jeu. Dans cet exemple la présence de résonances parasites, dues au champ magnétique terrestre, est attribuée à l'interaction diamagnétique qui couple essentiellement les états du continuum. Nous avons montré que seule l'existence d'un couplage intense entre états de continuums différents pouvait rendre compte de la forme des résonances parasites qui apparaissent comme des raies d'absorption fines et symétriques.

Les interférences entre voies d'autoionisation peuvent, dans des conditions particulières, être totalement destructives ; ceci conduit à l'apparition du phénomène de stabilisation. Nous avons analysé, ainsi, l'augmentation considérable de la durée de vie d'un état du rubidium en présence d'un champ électrique dont l'intensité passe par une valeur critique. Il s'agit là, sans doute, d'une des premières mesures de taux d'ionisation permettant de mettre en évidence ce phénomène de stabilisation dans un système comportant plusieurs états discrets couplés à un même continuum.

2. Importance des phénomènes de stabilisation.

Nous avons rencontré ce phénomène à plusieurs reprises dans ce mémoire. Il s'agit d'un effet très général qui peut apparaître dans différents systèmes physiques. En particulier, le développement des

techniques expérimentales a conduit plusieurs équipes à étudier sur le plan théorique, avec des méthodes plus ou moins différentes, ce qu'on peut regrouper sous le nom d'"effet de l'intensité du rayonnement laser sur l'ionisation multiphotonique et l'autoionisation". Les grandeurs physiques analysées sont les spectres d'énergie, soit des photoélectrons émis, soit des photons associés à la fluorescence du système. Ainsi, dans l'étude de l'excitation d'un état autoionisé par un rayonnement intense, on a pu mettre en évidence l'existence d'une intensité critique associée à des modifications spectaculaires des spectres : une des composantes du doublet Autler-Townes devient alors extrêmement fine et intense. On a montré que lorsque l'intensité est égale à la valeur critique, les interférences de "photoionisation" et d'"autoionisation" sont destructives pour la même valeur de l'énergie. Il y a alors possibilité d'emprisonner une partie de la population du système dans une superposition cohérente d'états discrets et de diminuer de ce fait le taux d'ionisation.

Nous avons montré que de nombreux problèmes concernant les interactions matière-rayonnement peuvent être analysés en utilisant la méthode de Fano ou celle de la résolvante. Néanmoins une étude plus complète devrait prendre en compte les phénomènes statistiques (collisions, fluctuations du laser) ou d'émission spontanée et nécessiterait donc l'utilisation de méthodes plus élaborées. Dans tous les exemples que nous avons considérés, nous avons supposé que l'intensité du rayonnement laser était constante au cours du temps et établie soudainement. Pour approfondir notre analyse il faudrait aussi tenir compte de la forme et de la durée de l'impulsion lumineuse.

Lorsque dans un système on considère un nombre plus élevé de "voies d'autoionisation", ou lorsque l'intensité des interactions qui couplent les états du spectre continu aux autres états du système (discrets ou continus) augmente, les interférences entre "voies d'autoionisation" deviennent de plus en plus importantes. Ces interférences se manifestent toujours par la stabilisation du système, ce qui peut sembler paradoxal à première vue. On peut en effet résumer cette propriété sous la forme suivante : lorsqu'on augmente l'intensité de chacune des interactions qui, prise individuellement, est responsable de l'ionisation du système, l'effet global résultant est une stabilisation du système.

Nous pouvons ici reprendre les résultats discutés aux Chapitres II et III en généralisant le modèle qui nous a servi à décrire l'effet Stark du rubidium. Considérons (Fig. 1) une série de N états discrets qui forment deux séries alternées $|\varphi^+\rangle$ et $|\varphi^-\rangle$, en interaction avec deux continuums $|\varphi_E^1\rangle$ et $|\varphi_E^2\rangle$. Supposons que l'élément de matrice de couplage est le même pour chaque état d'une série et que d'une série à l'autre seul le signe du couplage peut changer ($V_1 = W_1$; $|W_2| = |V_2|$). Nous supposons en outre que seule la série $|\varphi^+\rangle$ et le continuum $|\varphi_E^1\rangle$ peuvent être atteints directement par photoabsorption à partir d'un état non perturbé (l'opérateur transition est noté D vers un état discret, d vers un état du continuum). Nous pouvons remarquer que ce modèle peut aussi être utilisé pour décrire un système atomique comprenant deux séries de Rydberg intercalées [74]. Les Figures 2 et 3 indiquent l'évolution des profils lorsque le couplage augmente ; les

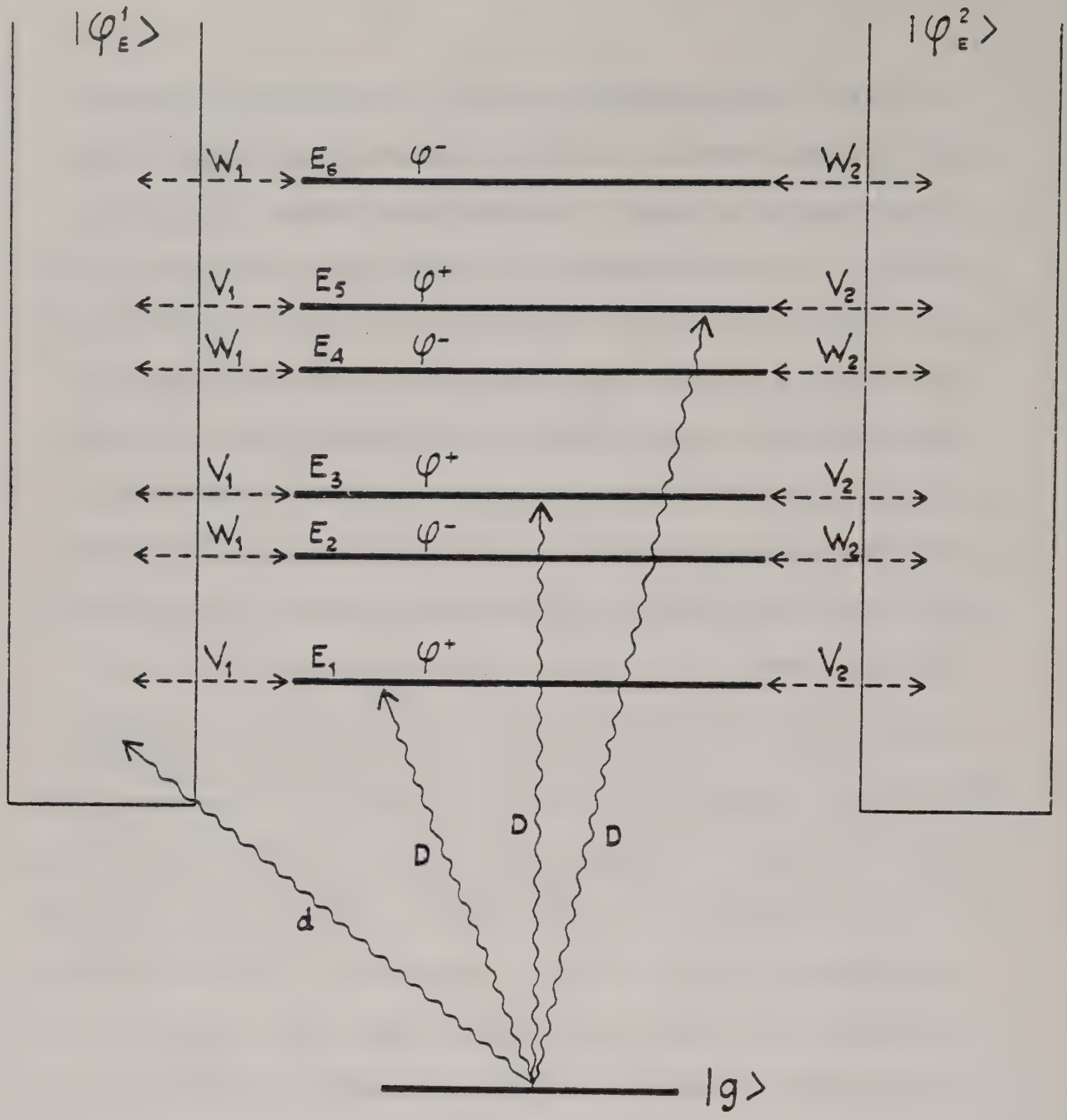


Figure C-1

Spectre d'absorption dans un système comportant deux séries d'états discrets couplées à deux continuums.

$\delta = E_2 - E_1 = 10$ $\qquad$ $D = 0.707$

$\Delta = E_3 - E_1 = 15$ $\qquad$ $d = 1.$ (en unités arbitraires)

$V_1 = W_1 = W_2$

$|V_2| = |V_1|$

Figures C-2 et C-3

Effet de stabilisation : Spectre de photo-absorption pour un système comportant deux séries de trois états couplées à deux continuums.

Les énergies des états non perturbés sont notées : ——— φ^+

----- φ^- .

La courbe marquée — — correspond à $V_1=4$.

Figure C-2 : $V_1 = V_2$ (Γ_{+-} max.), noter le fond continu à 0.5

Figure C-3 : $V_1 = -V_2$ ($\Gamma_{+-} = 0$), le fond continu décroît quand V_1 augmente.

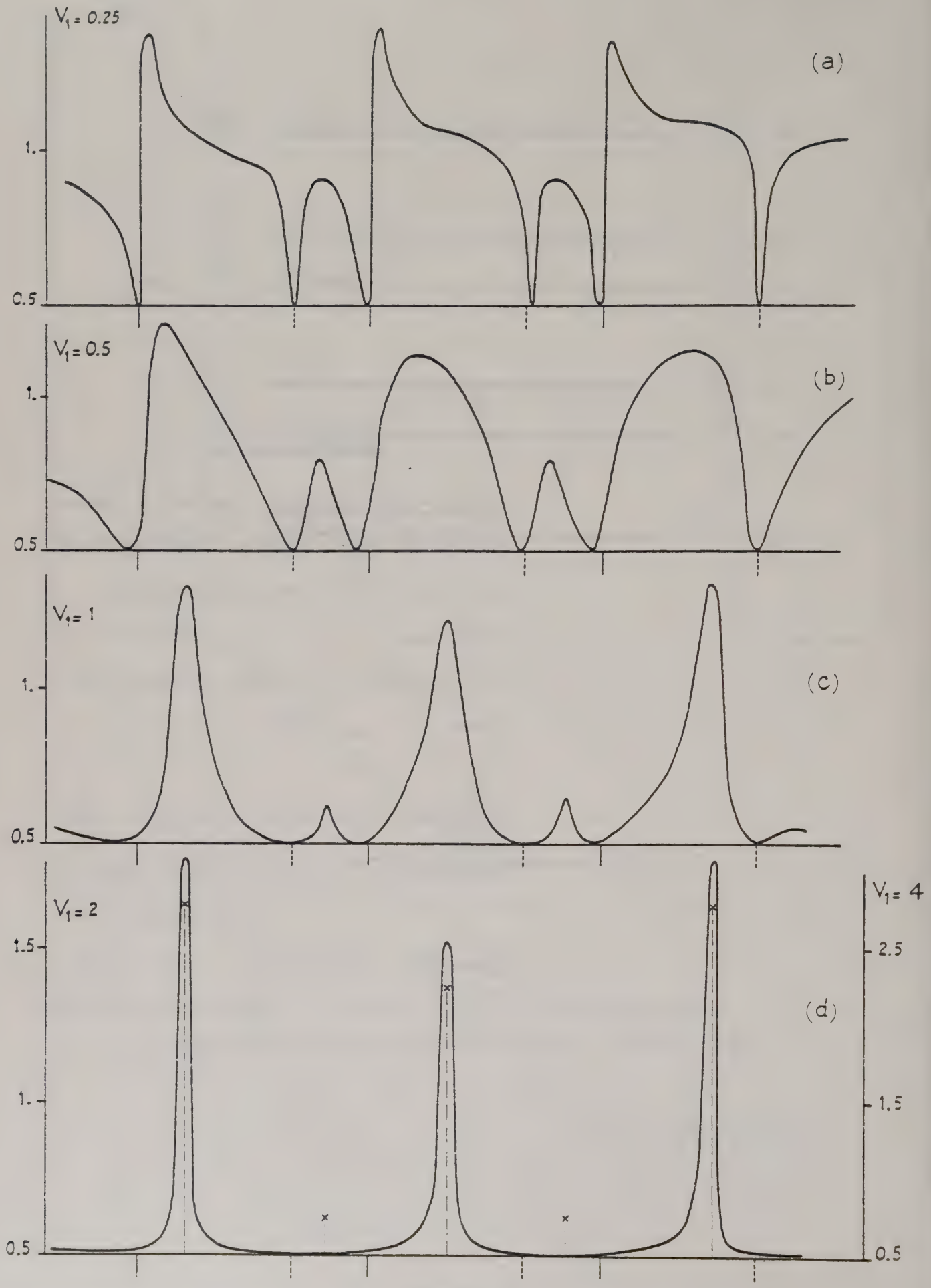


Figure C-2

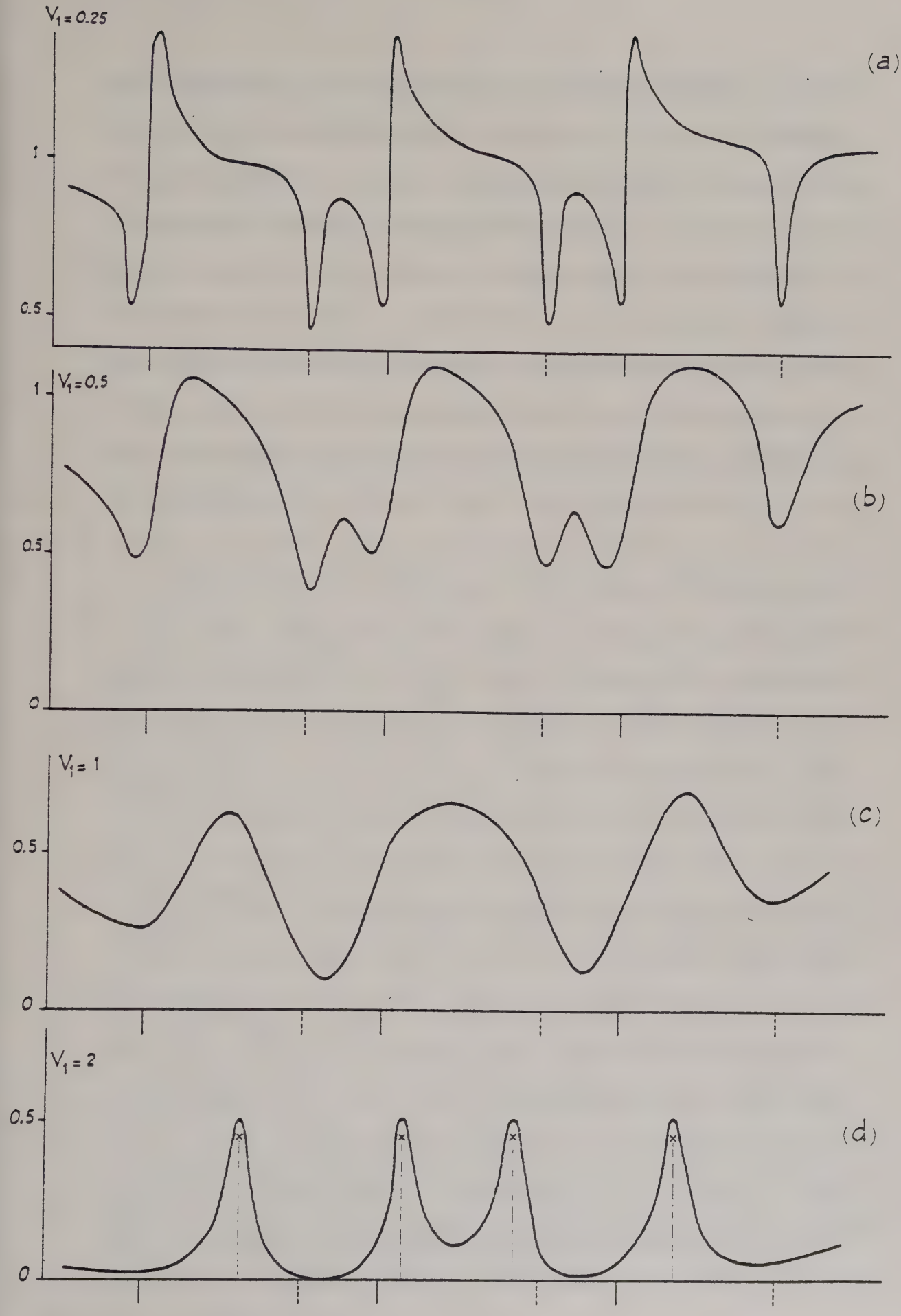


Figure C-3

effets de couplage indirect par l'intermédiaire des continuums sont maximaux (cf. §.III.1.2.1a) dans le cas de la Figure 2 ($\Gamma_{+-} = 4\pi V_1^2$, $V_1 = W_1 = W_2 = V_2$) et minimaux (§.III.1.2.1b) pour la Figure 3 ($\Gamma_{+-} = 0$, $V_1 = W_1 = W_2 = -V_2$). Dans les deux figures la "largeur" individuelle de n'importe quel niveau est égale à $\gamma = 2.2\pi V_1^2$. Quand le couplage est faible (Figs. 2a et 3a) le profil est une succession de profils de Fano caractéristiques de chaque résonance ; le paramètre de Fano vaut $q \simeq 1$ pour les états $|\varphi^+\rangle$ et $q \simeq 0$ pour les états $|\varphi^-\rangle$. Quand le couplage augmente (Figs. 2b et 3b) les profils s'élargissent, leur forme résulte des interférences entre voies de photoionisation ; on peut dire que ces profils se présentent comme des résonances larges correspondant aux états $|\varphi^+\rangle$ (leur paramètre de Fano $q \simeq \frac{D}{\pi V_1 d}$ diminue) dans lesquelles se creuse un "trou" associé à l'état $|\varphi^-\rangle$. Ce phénomène d'interférence entre "voies d'autoionisation" est beaucoup plus marqué, quand le couplage augmente, dans le cas de la Figure 2 où Γ_{+-} est maximal. En effet, dans ce cas, tout se passe comme si tous les états discrets étaient couplés au même continuum (cf. III. 1.2.1) ; alors que dans le cas de la Figure 3 ($\Gamma_{+-} = 0$) on peut considérer que le système est la simple superposition de deux systèmes complètement découplés : chacun d'eux étant formé d'une seule série d'états discrets et d'un seul continuum. Quand la "largeur" γ est plus grande que l'écart entre deux niveaux consécutifs couplés au même continuum, les effets d'interférence entre "voies d'auto-ionisation affinent les résonances dont la forme devient symétrique (Figs 2c, 2d et 3d). Quand le couplage est très important, le spectre devient très simple. Il est constitué essentiellement de résonances très fines (cf. Figs.

2d et 3d pour $V_1 = 4.$), associées à des états autoionisés "quasi-discrets" ayant une durée de vie très longue vis-à-vis du phénomène d'autoionisation. Ces états "quasi-discrets" sont les images des niveaux discrets de l'hamiltonien d'ordre zéro, mais les fonctions d'onde qui les décrivent n'ont plus rien de commun avec celles des états $|\varphi^+\rangle$ et $|\varphi^-\rangle$. Remarquons en outre que sur la Figure 2d, on a deux séries de résonances d'intensités très différentes ; ceci est une manifestation, cette fois, des interférences entre "voies de photoionisation" qui peuvent même annuler complètement une série de pics (cas $V=2$ de la Figure 2d).

Pour expliquer l'origine de ce phénomène de stabilisation, on peut comparer les interférences entre "voies d'autoionisation" aux interférences apparaissant dans l'étude de la diffraction de la lumière par un réseau. Lorsque les figures de diffraction associées à chacun des traits du réseau se "recouvrent" les interférences entre les ondes diffractées par les différents traits sont partout destructives sauf dans des directions privilégiées où apparaissent des raies très fines et très intenses. La figure de diffraction du réseau ne présente pas les "résonances" larges associées à la figure de diffraction de chacune des fentes (ces figures étant d'autant plus larges que les fentes sont plus fines), mais des résonances très étroites. Nous assimilons la résonance associée à un état discret isolé, couplé avec un continuum, à une "figure de diffraction par une fente". On associe à cette "figure de diffraction" une largeur en énergie qui est de l'ordre de l'intensité $2\pi V^2$ du couplage. On considère maintenant non plus un état isolé mais

une série d'états, par exemple une série de Rydberg, couplée à un même continuum. Elle forme un ensemble "cohérent" que l'on compare à la série des traits d'un réseau. Alors les "figures de diffraction" se recouvrent quand le couplage augmente, mais elles ne se superposent pas. Quand V augmente, les effets d'interférences entre voies d'autoionisation deviennent de plus en plus destructives. La densité d'états perturbée diminue sauf au voisinage de valeurs bien définies de l'énergie, pour lesquelles des résonances très étroites apparaissent.

Revenons à l'analyse des spectres de photoionisation Stark d'atomes alcalins de plus en plus lourds enregistrés dans des conditions expérimentales analogues et pour la même intensité du champ électrique, le domaine spectral analysé étant voisin de la limite d'ionisation sans champ. Les états propres de l'hamiltonien Coulomb-Stark introduits dans l'approximation d'ordre zéro sont ceux de l'atome d'hydrogène : ils sont indépendants de l'élément étudié. Par contre les interactions résiduelles - caractère non coulombien du potentiel central et interaction spin-orbite - augmentent avec le numéro atomique de l'alcalin. Pour un atome léger comme le sodium, on observe des profils de Fano typiques ; chaque résonance peut être analysée de façon isolée et le rôle du couplage spin-orbite est négligeable. Pour un alcalin plus lourd, comme le rubidium, interaction spin-orbite et caractère non-coulombien sont d'une importance comparable. Les interférences entre "voies d'autoionisation" sont négligeables, puisque la largeur individuelle de chacune des résonances est peu modifiée par la présence des autres résonances. Au contraire les interférences entre "voies de photoionisation" sont très importantes ; elles conduisent à l'apparition

de résonances larges n'ayant aucune caractéristique précise. Pour des atomes plus lourds que le rubidium , les effets d'interférence entre "voies d'autoionisation" devraient devenir prépondérants. On devrait alors observer des spectres, en apparence plus simples, pour lesquels les résonances auraient un profil symétrique d'autant plus fin que l'atome serait plus lourd. Ainsi les spectres de photoionisation Stark de l'atome d'ytterbium ont été enregistrés au voisinage de la limite d'ionisation de l'atome libre et pour à peu près la même intensité du champ électrique que celle choisie dans le cas du rubidium [75, 76]. L'allure générale de ces spectres est beaucoup plus simple que celle du rubidium : il apparaît en effet jusqu'au voisinage immédiat de la limite d'ionisation des résonances fines ne présentant aucune asymétrie. Pour cet atome lourd, l'interaction spin-orbite ne peut être négligée et le caractère non coulombien du potentiel central est très important. L'apparente simplicité des spectres de photoionisation Stark observés dans le cas de l'ytterbium est sans aucun doute liée à l'existence du phénomène de stabilisation.

3. Conclusion.

Notre étude a permis de montrer que, pour pouvoir interpréter les effets observés dans les spectres de photoionisation Stark d'atomes alcalins, il est indispensable de tenir compte explicitement d'interactions qui sont totalement négligeables dans le domaine d'énergie sous critique ($E < -2\sqrt{F}$) où le phénomène d'ionisation par champ est très

faible. Cette conclusion est valable pour tout problème dont l'analyse met en jeu simultanément des états discrets et des états du spectre continu : des perturbations, en apparence de très faible intensité, peuvent modifier totalement les propriétés du système.

Il est toujours possible, au moins en principe, de construire les états propres de l'hamiltonien total, même dans le cas du système le plus général comportant N états discrets et M continuums, tous les différents états interagissant entre eux. Cependant remarquons que dans l'étude d'un système donné la séparation des interactions, en interaction principale associée à H_0 et interaction résiduelle V, est quelque peu arbitraire. Très souvent le choix de H_0 est dicté par le souci d'obtenir une représentation simple des états propres $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$. Dans les problèmes "classiques" H_0 correspond à un modèle à électrons indépendants et, en général, on utilise une base "tronquée". Bien sûr on peut, pour rendre compte des phénomènes expérimentaux, étendre la base d'états sur laquelle on étudie le système. Les méthodes de mélange de configurations, par exemple, peuvent reproduire chaque spectre experimental niveau par niveau mais, outre que ce procédé devient vite très complexe, il ne permet en général pas de mettre en évidence les propriétés communes à un groupe de niveaux. Il est préférable, alors, de modifier le choix de la base des états de H_0 pour y inclure les phénomènes physiques qui jouent le plus grand rôle, même si leur intensité n'est pas a priori très importante. En particulier on peut inclure dans l'approximation d'ordre zéro toutes les interactions à longue portée de sorte que les fonctions d'onde du

spectre continu aient un comportement asymptotique bien adapté au problème étudié. Ainsi dans l'étude des états de Rydberg d'atomes alcalins au voisinage de la limite d'ionisation en champ nul en présence d'un champ magnétique intense, les couplages avec les états de continuums vont jouer un rôle prépondérant. Il paraît judicieux de décrire ceux-ci par des fonctions d'onde qui tiennent déjà compte de leur couplage par l'interaction diamagnétique qui domine loin du noyau.

Il n'est pas toujours possible de trouver une base "tronquée" d'états dans l'approximation d'ordre zéro qui convient au problème étudié. Dans ce cas, au lieu d'effectuer une analyse totalement a priori il est préférable d'utiliser une méthode dérivée de la méthode du défaut quantique à plusieurs voies M.Q.D.T. [77]. La méthode consiste à séparer les différentes zones de l'espace sur lesquelles on peut définir un hamiltonien dont on connaît les solutions analytiques ou semi-analytiques. On raccorde ensuite les différentes solutions entre elles en écrivant les conditions de continuité aux surfaces de séparation. C'est ainsi, par exemple, que dans l'étude de l'effet Stark on peut séparer les interactions à courte portée, où les propriétés de l'atome sont celles du cœur, et les interactions à longue portée où on peut considérer que l'électron excité se déplace dans un potentiel Coulomb-Stark [65, 78, 79]. On connaît les fonctions d'onde semi-analytiques qui décrivent le mouvement dans ce potentiel. On tient compte des effets dus au cœur en incluant des déphasages (ou défauts quantiques). Ceux-ci sont reliés aux valeurs propres de la matrice de réaction et peuvent être obtenus de façon semi-empirique en étudiant les propriétés de

l'atome isolé (les effets du champ extérieur ne modifient presque pas les propriétés du cœur).

Revenons au phénomène de stabilisation dont nous avons montré la généralité. De nombreuses expériences le mettent en évidence. Ainsi des résonances étroites sont observées, dans le spectre de photoionisation de l'hélium neutre [80, 81]. Elles sont liées à l'existence d'états atomiques doublement excités ayant une probabilité d'autoionisation très faible [82]. De même les résonances étroites observées dans les sections efficaces de diffusion lors des collisions atome-électron (He-e par exemple [83]) sont attribuées à l'excitation d'états métastables de l'ion négatif (He^- dans l'exemple cité). Les états doublement excités des ions négatifs apparaissent également comme des résonances étroites dans les spectres de photo-détachement [84]. Tous les systèmes mentionnés font apparaître que deux ou plusieurs électrons sont excités à la fois. Un "bon" hamiltonien H_0 doit donc étudier les électrons non pas individuellement mais par paires. En d'autres termes, il faut tenir compte des effets des corrélations électroniques. On peut d'ailleurs, comme cela a été fait dans le cas de l'ion He^- , étudier ces corrélations dans une zone de l'espace où on peut séparer les propriétés du cœur et celles de la paire d'électrons (système $He^+ + 2e^-$). On tient compte des effets du cœur en reliant, comme dans la méthode M.Q.D.T., la fonction d'onde définie dans cette zone à celle définie dans une deuxième zone où le système peut être décrit comme un électron diffusé par un cœur : $e^- + [He^+ + e^-]$ [85, 86]. Le formalisme des coordonnées hypersphériques [87] est tout à fait adapté à cette analyse. Il nous

apparaît que l'étude du phénomène de stabilisation et, en particulier, celle des états de Rydberg doublement excités pourraient être entreprises de façon fructueuse en utilisant ce formalisme.

Appendice I-A

Normalisation des états de H . Cas d'un continuum perturbé.

Les états propres de H sont normés en énergie à l'aide de la fonction δ

$$(\Psi_E | \Psi_{\bar{E}}) = \delta(E - \bar{E}) \quad . \tag{A-1}$$

On rappelle que $|\Psi_E) = \int d\varepsilon \; a_\varepsilon(E) \; |\varphi_\varepsilon\rangle$

avec $$a_\varepsilon(E) = c(E) \left(PP \frac{\langle \varepsilon | K | E \rangle}{E - \varepsilon} + \delta(E - \varepsilon) \right)$$

d'après la définition de la matrice K (§. I-2, Eq. 4).

On a alors $$(\Psi_E | \Psi_{\bar{E}}) = \int d\varepsilon \; a_\varepsilon(E) \; a_\varepsilon(\bar{E}) \quad . \tag{A-2}$$

En utilisant les relations de l'Appendice A de la référence [8]

$$\frac{PP}{\bar{E} - \varepsilon} \cdot \frac{PP}{E - \varepsilon} = \pi^2 \; \delta(E - \bar{E}) \; \delta(E - \varepsilon) + \frac{1}{\bar{E} - E} \left(\frac{PP}{E - \varepsilon} - \frac{PP}{\bar{E} - \varepsilon} \right)$$

et $$\delta(\bar{E} - \varepsilon) \; \delta(E - \varepsilon) = \delta(\bar{E} - E) \; \delta(E - \varepsilon)$$

on obtient :

$$(\Psi_E|\Psi_{\bar{E}}) = c(E)^2\,(\pi^2\,\langle E|K|E\rangle^2 + 1)\,\delta(E-\bar{E})$$
$$+ \frac{c(E)\,c(\bar{E})}{\bar{E}-E}\,PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle\langle\varepsilon|K|E\rangle}{E-\varepsilon} - \frac{c(E)\,c(\bar{E})}{\bar{E}-E}\,\langle\bar{E}|K|E\rangle$$
$$- \frac{c(E)\,c(\bar{E})}{\bar{E}-E}\,PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle\langle\varepsilon|K|E\rangle}{\bar{E}-\varepsilon} + \frac{c(E)\,c(\bar{E})}{\bar{E}-E}\,\langle E|K|\bar{E}\rangle$$
(A-3) .

Calculons les $PP\int d\varepsilon$ ... en utilisant la relation de définition des éléments de matrice K donnés par la relation (I-2-5)

$$\langle\varepsilon|K|E\rangle = \langle\varepsilon|\tilde{V}|E\rangle + PP\int d\varepsilon'\,\frac{\langle\varepsilon'|K|E\rangle}{E-\varepsilon'}\,\langle\varepsilon|\tilde{V}|\varepsilon'\rangle \quad . \qquad (A\text{-}4)$$

On obtient alors :

$$PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle\langle\varepsilon|K|E\rangle}{E-\varepsilon} = PP\iint d\varepsilon\,d\varepsilon'\,\frac{\langle\varepsilon|K|E\rangle}{E-\varepsilon}\,\frac{\langle\varepsilon'|K|\bar{E}\rangle}{\bar{E}-\varepsilon'}\,\langle\varepsilon|\tilde{V}|\varepsilon'\rangle$$
$$+ PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|E\rangle}{E-\varepsilon}\,\langle\varepsilon|\tilde{V}|\bar{E}\rangle \qquad (A\text{-}5a)$$

et $$PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle\langle\varepsilon|K|E\rangle}{\bar{E}-\varepsilon} = PP\iint d\varepsilon\,d\varepsilon'\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle}{\bar{E}-\varepsilon}\,\frac{\langle\varepsilon'|K|E\rangle}{E-\varepsilon'}\,\langle\varepsilon|\tilde{V}|\varepsilon'\rangle$$
$$+ PP\int d\varepsilon\,\frac{\langle\varepsilon|K|\bar{E}\rangle}{\bar{E}-\varepsilon}\,\langle\varepsilon|\tilde{V}|E\rangle \quad . \qquad (A\text{-}5b)$$

Le premier terme à droite dans chaque égalité est identique si on permute ε et ε' , compte tenu de l'hermiticité de $\tilde{V}$ (symétrie s'il s'agit d'un opérateur dont les éléments de matrice sont réels).

Le deuxième terme à droite dans l'égalité (A-5a), compte tenu de (A-4) et de l'hermiticité de $\tilde{V}$, s'écrit $\langle\bar{E}|K|E\rangle - \langle\bar{E}|\tilde{V}|E\rangle$. Le deuxième terme à droite dans l'égalité (A-5b) s'écrit alors $\langle E|K|\bar{E}\rangle - \langle E|\tilde{V}|\bar{E}\rangle$.

En reportant ces résultats dans l'égalité (A-3) on obtient

$$\boxed{(\Psi_E|\Psi_{\bar{E}}) = \delta(E-\bar{E})\,c(E)^2\,(1+\pi^2\,\langle E|K|E\rangle^2)} \quad .$$

Appendice I-B

Propriétés des matrices K et R .

On va établir dans cet appendice que la matrice $K(E)$ est hermitique, donner la relation qui lie les éléments des matrices de K et de R , enfin montrer que la matrice R n'est pas hermitique.

B-1 La matrice $K(E)$ est hermitique.

Les éléments de matrice de $K(E)$ sont définis par :

$$\langle \alpha E|K|\beta E\rangle^* = \langle \alpha E|\tilde{V}|\beta E\rangle^* + \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\ \frac{\langle \alpha E|\tilde{V}|\gamma \bar{E}\rangle^*}{E-\bar{E}}\ \langle \gamma \bar{E}|K|\beta E\rangle^*$$

$$\text{or}\quad \langle \alpha E|\tilde{V}|\gamma \bar{E}\rangle^* = \langle \gamma \bar{E}|\tilde{V}|\alpha E\rangle = \langle \gamma \bar{E}|K|\alpha E\rangle - \sum_\delta PP\int d\varepsilon\ \frac{\langle \gamma \bar{E}|\tilde{V}|\delta\varepsilon\rangle}{E-\varepsilon}\ \langle \delta\varepsilon|K|\alpha E\rangle$$

$$\text{donc}\quad \langle \alpha E|K|\beta E\rangle^* = \langle \beta E|\tilde{V}|\alpha E\rangle + \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\ \frac{\langle \gamma \bar{E}|K|\alpha E\rangle\langle \gamma \bar{E}|K|\beta E\rangle^*}{E-\bar{E}}$$

$$- \sum_{\gamma\delta} PP\iint d\bar{E}\ d\varepsilon\ \frac{\langle \gamma \bar{E}|\tilde{V}|\delta\varepsilon\rangle\langle \delta\varepsilon|K|\alpha E\rangle\langle \gamma \bar{E}|K|\beta E\rangle^*}{(E-\varepsilon)\ (E-\bar{E})}$$

C'est l'expression qu'on obtient pour $\langle \beta E|K|\alpha E\rangle$ quand on utilise dans le développement

$$\langle \beta E|K|\alpha E\rangle = \langle \beta E|\tilde{V}|\alpha E\rangle + \sum_{\gamma} PP \int d\bar{E}\, \frac{\langle \beta E|V|\gamma \bar{E}\rangle}{E - \bar{E}}\, \langle \gamma \bar{E}|K|\alpha E\rangle$$

l'hermiticité de V , $\langle \beta E|\tilde{V}|\gamma \bar{E}\rangle = \langle \gamma \bar{E}|\tilde{V}|\beta E\rangle^*$, et qu'on remplace cette dernière expression par son développement en fonction de K . On peut noter que si $K(E)$ est hermitique, la matrice K ne l'est pas ; en effet $\langle \beta E|K|\alpha E'\rangle$ fait intervenir l'énergie E' dans les parties principales alors que $\langle \alpha E'|K|\beta E\rangle^*$ fait intervenir l'énergie E .

B-2 La matrice $R(E)$ n'est pas hermitique.

On écrit l'opérateur $R(E)$ diagonal en énergie comme

$$R(E) = \tilde{V} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \tilde{V} \frac{1}{E + i\varepsilon - \tilde{H}_0} R(E)$$

par conséquent en prenant l'adjoint de $R(E)$ -

$$R^{\dagger}(E) = \tilde{V} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} R^{\dagger}(E) \frac{1}{E - i\varepsilon - \tilde{H}_0} \tilde{V}$$

$$= \tilde{V} + \lim_{\varepsilon \to 0_+} R^{\dagger}(E) \frac{1}{E - i\varepsilon - \tilde{H}_0} \left(R(E) - \frac{\tilde{V}}{E + i\varepsilon - \tilde{H}_0} R(E)\right)$$

soit

$$R(E) - R^{\dagger}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0_+} R^{\dagger}(E) \left(\frac{1}{E + i\varepsilon - \tilde{H}_0} - \frac{1}{E - i\varepsilon - \tilde{H}_0}\right) R(E)$$

$$= -2i\pi\, R^{\dagger}(E)\, \delta(E - H_0)\, R(E) \quad .$$

On a alors :

$$\langle \alpha E|R|\beta E\rangle - \langle \alpha E|R^{\dagger}|\beta E\rangle = -2i\,\pi \sum_{\gamma} \langle \alpha E|R^{\dagger}|\gamma E\rangle \langle \gamma E|R|\beta E\rangle \quad ;$$

la matrice $R(E)$ n'est pas hermitique.

B-3 Relation entre les matrices K et R .

On peut réécrire la définition de R sous la forme :

$$\langle\alpha E'|R|\beta E\rangle = \langle\alpha E'|\tilde{V}|\beta E\rangle + \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\,\frac{1}{E-\bar{E}}\,\langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma\bar{E}\rangle\langle\gamma\bar{E}|R|\beta E\rangle$$

$$- i\pi\sum_\gamma \langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma E\rangle\langle\gamma E|R|\beta E\rangle \qquad (B-1)$$

ou en utilisant la définition de la matrice K

$$\langle\alpha E'|R|\beta E\rangle - \langle\alpha E'|K|\beta E\rangle = \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\,\frac{1}{E-\bar{E}}\,\langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma\bar{E}\rangle\,[\langle\gamma\bar{E}|R|\beta E\rangle - \langle\gamma\bar{E}|K|\beta E\rangle]$$

$$- i\pi\sum_\gamma \langle\alpha E'|K|\gamma E\rangle\langle\gamma E|R|\beta E\rangle$$

$$+ i\pi\sum_\gamma\sum_\delta PP\int d\bar{E}\,\frac{1}{E-\bar{E}}\,\langle\alpha E'|\tilde{V}|\delta\bar{E}\rangle\langle\delta\bar{E}|K|\gamma E\rangle\langle\gamma E|R|\beta E\rangle$$

soit

$$\langle\alpha E'|R|\beta E\rangle - \langle\alpha E'|K|\beta E\rangle + i\pi\sum_\delta \langle\alpha E'|K|\delta E\rangle\langle\delta E|R|\beta E\rangle$$

$$= \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\,\frac{1}{E-\bar{E}}\,\langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma\bar{E}\rangle\,[\langle\gamma\bar{E}|R|\beta E\rangle - \langle\gamma\bar{E}|K|\beta E\rangle + i\pi\sum_\delta \langle\gamma\bar{E}|K|\delta E\rangle\langle\delta E|R|\beta E\rangle]$$

soit, en posant la première ligne égale à $F_{\beta E}(\alpha,E')$

$$F_{\beta E}(\alpha,E') = \sum_\gamma PP\int d\bar{E}\,\frac{\langle\alpha E'|\tilde{V}|\gamma\bar{E}\rangle}{E-\bar{E}}\,F_{\beta E}(\gamma,\bar{E})$$

qui est un système d'équations intégrales couplées dans lesquelles aucune hypothèse particulière n'a été faite sur l'interaction $\tilde{V}$.

On admettra que la solution de ce système est $F_{\beta E}(\gamma,E') = 0$, d'où

$$\boxed{\langle \alpha E' | R | \beta E \rangle - \langle \alpha E' | K | \beta E \rangle + i\pi \sum_{\delta} \langle \alpha E' | K | \delta E \rangle \langle \delta E | R | \beta E \rangle = 0} \qquad (B\text{-}2) .$$

On peut démontrer de la même façon en gardant la définition de R sous la forme (1) et en transformant la définition de K sous la forme

$$\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle = \langle \alpha E' | \tilde{V} | \beta E \rangle + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \sum_{\gamma} \int d\bar{E} \, \frac{\langle \alpha E' | \tilde{V} | \gamma \bar{E} \rangle}{E + i\varepsilon - \bar{E}} \langle \gamma \bar{E} | K | \beta E \rangle$$

$$+ i\pi \sum_{\gamma} \langle \alpha E' | \tilde{V} | \gamma E \rangle \langle \gamma E | K | \beta E \rangle$$

soit :

$$\boxed{\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle - \langle \alpha E' | R | \beta E \rangle - i\pi \sum_{\gamma} \langle \alpha E' | R | \gamma E \rangle \langle \gamma E | K | \beta E \rangle = 0} \qquad (B\text{-}3) .$$

Appendice I-C

Relations entre les états de diffusion et l'état de Fano définis au Paragraphe I-2.

On rappelle que l'on a trouvé l'état de Fano sous la forme (§.I.2 - 2-1-b) :

$$|\Psi_E^{\lambda}) = N_\lambda(E) \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \left(|\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_\beta PP \int \frac{dE'}{E-E'} \langle \beta E' | K | \alpha E \rangle \ |\varphi_{E'}^\beta\rangle \right) \qquad (C-1)$$

et l'état de diffusion sous la forme (§.I-2-2-2) :

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \left\{ |\varphi_E^\alpha\rangle + \lim_{\varepsilon \to 0_+} \sum_\beta PP \int \frac{dE'}{E-E'+i\varepsilon} \langle \beta E' | R | \alpha E \rangle \ |\varphi_{E'}^\beta\rangle \right\} \qquad (C-2)$$

soit encore en utilisant $\frac{1}{E-E'+i\varepsilon} = \frac{PP}{E-E'} - i\pi\,\delta(E-E')$ quand $\varepsilon \to 0_+$

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \left\{ |\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_\beta PP \int \frac{dE'}{E-E'} \langle \beta E' | R | \alpha E \rangle \ |\varphi_{E'}^\beta\rangle - i\pi \sum_\beta \langle \beta E | R | \alpha E \rangle \ |\varphi_E^\beta\rangle \right\}.$$

On exprime l'état de diffusion en fonction de l'état de Fano par

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \frac{1}{N_\lambda(E)}\,|\Psi_E^{\lambda}) - i\pi \sum_{\alpha\beta} \langle \beta E|R|\alpha E\rangle\; d_E^{\alpha\lambda}\; |\varphi_E^{\beta}\rangle$$

$$+ \sum_{\alpha\beta} d_E^{\alpha\lambda}\; PP \int \frac{dE'}{E-E'}\; (\langle \beta E'|R|\alpha E\rangle - \langle \beta E'|K|\alpha R\rangle)\,|\varphi_{E'}^{\beta}\rangle$$

soit en utilisant la relation (2) de l'Appendice B-3 ,

$$\langle \beta E'|R|\alpha E\rangle - \langle \beta E'|K|\alpha E\rangle = -i\pi \sum_{\gamma} \langle \beta E'|K|\gamma E\rangle\langle \gamma E|R|\alpha E\rangle \quad .$$

Ce terme qui intervient dans la PP s'exprime comme

$$-i\pi \sum_{\alpha\beta\gamma} d_E^{\alpha\lambda}\; \langle \gamma E|R|\alpha E\rangle\; PP \int \frac{dE'}{E-E'}\; \langle \beta E'|K|\gamma E\rangle\; |\varphi_{E'}^{\beta},\rangle$$

en permutant les indices et en utilisant le fait que $|\varphi_E^{\lambda}\rangle$ est état propre de $R(E)$, c'est-à-dire $\sum_{\alpha} d_E^{\alpha\lambda}\; \langle \beta E|R|\alpha E\rangle = R_\lambda(E)\; d_E^{\beta\lambda}$,

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \frac{1}{N_\lambda(E)}\,|\Psi_E^{\lambda}) - i\pi \sum_{\beta} R_\lambda(E)\; d_E^{\beta\lambda}\; (|\varphi_E^{\beta}\rangle + \sum_{\gamma} PP \int \frac{dE'}{E-E'}\; \langle \gamma E'|K|\beta E)\; |\varphi_{E'}^{\gamma},\rangle)$$

c'est-à-dire en utilisant encore une fois la définition (C-1) de $|\Psi_E^{\lambda})$,

état de Fano

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \frac{1}{N_\lambda(E)}\,|\Psi_E^{\lambda}) - i\pi\, R_\lambda(E)\, \frac{1}{N_\lambda(E)}\,|\Psi_E^{\lambda}) = \frac{1 - i\pi\, R_\lambda(E)}{N_\lambda(E)}\,|\Psi_E^{\lambda})$$

qu'on peut écrire sous la forme :

$$\boxed{|\Psi_E^{\lambda+}) = \sqrt{\frac{1 - i\pi\, R_\lambda(E)}{1 + i\pi\, R_\lambda(E)}}\,|\Psi_E^{\lambda})}$$

Appendice II-A

N états discrets couplés à un continuum.

Etats propres de H par la méthode de la résolvante.

$|\Psi_E^{\pm}) = G_0^{\pm}(E)\ V\ |\Psi_E^{\pm}) + |\varphi_E\rangle$ sont des états propres de H normalisés, que l'on peut réécrire :

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + G_0^{\pm}(E)\ V\ |\varphi_E\rangle$$

ou encore

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + \sum_i G^{\pm}(E)\ |\bar{\varphi}_i\rangle\ \langle\bar{\varphi}_i|V|\varphi_E\rangle \quad ,$$

puisque V est nul entre deux états du continuum et puisqu'on a choisi de projeter sur les états de la base intermédiaire de Fano.

On peut encore écrire

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + \sum_i \sum_j |\bar{\varphi}_j\rangle\ \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle\ \bar{V}_i(E) + \sum_i |\varphi_{E'}\rangle\ dE'\ \langle\varphi_{E'}|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle\ \bar{V}_i(E)$$

or $\langle\varphi_{E'}|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle = \langle\varphi_{E'}|Q\,G^{\pm}(E)\,P|\bar{\varphi}_i\rangle = \lim_{\varepsilon \to 0_+} \sum_j \frac{\bar{V}_j(E')}{E \pm i\varepsilon - E'}\ \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle$

en utilisant la relation (10b) du §.1.3 (Chapitre I) et par conséquent

$$\int |\varphi_{E'}\rangle\, dE'\, \langle\varphi_{E'}|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0_+} \sum_j \int |\varphi_{E'}\rangle \frac{\bar{V}_j(E')}{E \pm i\varepsilon - E'} \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle$$

$$= \sum_j \left(PP \int dE' |\varphi_{E'}\rangle \frac{\bar{V}_j(E')}{E-E'} \right) \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\varphi_i\rangle \mp i\pi \sum_j |\varphi_E\rangle\, \bar{V}_j(E)\, \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle$$

soit en posant $|\bar{\Phi}_j\rangle = |\bar{\varphi}_j\rangle + PP \int |\varphi_{E'}\rangle \frac{\bar{V}_j(E')}{E-E'} dE'$

$$|\Psi_E^{\pm}) = |\varphi_E\rangle + \sum_i \sum_j |\bar{\Phi}_j\rangle \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle \bar{V}_i(E) \mp \sum_j |\varphi_E\rangle\, \bar{V}_j(E)\, \bar{V}_i(E) \times \langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle$$

La connaissance des éléments de matrice $\langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle$ est nécessaire pour la connaissance de $|\Psi_E^{\pm})$. Chacun de ces éléments est obtenu en inversant la matrice dont les éléments sont $\lim_{\varepsilon\to 0_+} (E \pm i\varepsilon - \bar{E}_i\, \delta_{ij} \pm \frac{1}{2}\bar{\Gamma}_{ij})$.

$$\langle\bar{\varphi}_j|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0_+} \frac{\text{cofacteur de l'élément de la } i^{\text{ème}} \text{ ligne, } j^{\text{ième}} \text{ colonne}}{\det\,(E \pm i\,\varepsilon - \bar{E}_i\, \delta_{ij} \pm \frac{i}{2}\Gamma_{ij})} .$$

Les expressions qui interviennent dans ce rapport peuvent être calculées par récurrence. Soit D le dénominateur ; il est égal à

$$\lim_{\varepsilon\to 0_+} \det(E \pm i\varepsilon - \bar{E}_i\, \delta_{ij} \pm \tfrac{i}{2}\bar{\Gamma}_{ij}) = \prod_i (E - \bar{E}_i) + \sum_k (\pm \tfrac{i}{2}\bar{\Gamma}_{kk}) \prod_{j\neq k} (E - \bar{E}_j)$$

Cette expression a pour racines $E_{(i)} = \delta_i \mp \frac{i}{2}\Gamma_i$. Dans le formalisme de Fano ce dénominateur s'écrit $z(E) \pm i\pi$

$$\langle\bar{\varphi}_i|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_i\rangle = \frac{\prod_{k\neq i} (E - \bar{E}_k) + \sum_{j\neq i} \pm \frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{jj} \prod_{k\neq i,j} (E - \bar{E}_k)}{D}$$

$$\langle\bar{\varphi}_i|G^{\pm}(E)|\bar{\varphi}_j\rangle = -\frac{1}{D}\left(\pm i \frac{\bar{\Gamma}_{ij}}{2}\right) \prod_{k\neq i,j} (E - \bar{E}_k) \quad .$$

On utilise dans ces calculs la propriété de symétrie de la matrice $(\bar{\Gamma})$

$$\bar{\Gamma}_{ij}^{2} = (2\pi\ \bar{V}_i.\bar{V}_j)^2 = \bar{\Gamma}_{ii}.\bar{\Gamma}_{jj} \quad .$$

De ce fait seuls interviennent dans les expressions ci-dessus, les termes indépendants de $\bar{\Gamma}_{ij}$ ou linéaires en $\bar{\Gamma}_{ij}$.

On a par conséquent :

$$D|\Psi_E^{\pm}) = \sum_j |\bar{\Phi}_j\rangle \left\{\bar{V}_j(E)\left(\prod_{k\neq j}(E-\bar{E}_k) + \sum_{k\neq j}(\pm\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{kk}) \prod_{\ell\neq i,j}(E-\bar{E}_\ell)\right)\right.$$

$$\left. - \sum_{k\neq j} \bar{V}_k(E)(\pm\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{kj}) \prod_{\ell\neq j,k}(E-\bar{E}_\ell)\right\}$$

$$+ |\varphi_E\rangle \left\{D \mp \sum_i \frac{\bar{\Gamma}_{ii}}{2} \prod_{k\neq i}(E-\bar{E}_k) \mp \sum_i\sum_j \left(\frac{\bar{\Gamma}_{ii}}{2}\right)(\pm\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{jj}) \prod_{k\neq i,j}(E-\bar{E}_k)\right.$$

$$\left. \pm \sum_i\sum_{j\neq i} i\,\frac{\bar{\Gamma}_{ii}}{2}\left(\pm i\,\frac{\bar{\Gamma}_{ij}}{2}\right) \prod_{k\neq i,j}(E-\bar{E}_k)\right\} .$$

Le coefficient de $|\varphi_E\rangle$ se simplifie en $\prod_i (E-\bar{E}_i)$ et celui de $|\bar{\Phi}_j\rangle$ compte tenu que $\bar{V}_j\,\bar{\Gamma}_{kk} = 2\pi\,\bar{V}_j\,\bar{V}_k.\bar{V}_k = \bar{V}_j\,\bar{\Gamma}_{jk}$ en $\bar{V}_j(E) \prod_{k\neq j}(E-\bar{E}_k)$.

On a donc

$$|\Psi_E^{\pm}) = \frac{1}{\prod_i (E-E^{\pm}(i))}\left(\sum_j \bar{V}_j \prod_{k\neq j}(E-\bar{E}_k)\ |\bar{\Phi}_j\rangle + \prod_i (E-\bar{E}_i)\ |\varphi_E\rangle\right)$$

où $E^{\pm}(i) = \bar{\sigma}_i \mp i\,\frac{\gamma_i}{2}$.

Si on compare ce résultat à l'état stationnaire de Fano, on constate encore une fois que $|\Psi_E^{\pm})$ est égal à $|\Psi_E)$ à un facteur de phase près.

L'élément de matrice de l'opérateur de transition entre l'écart fondamental et le continuum représenté par l'état $|\Psi_E^{+})$ (ou $|\Psi_E^{-})$) est :

$$\langle g|D|\Psi_E^+\rangle = \frac{1}{\prod_i (E-E(i))}\left(\sum_j \bar{V}_j \prod_{k\neq j} (E-\bar{E}_k)\ \langle g|D|\bar{\Phi}_j\rangle + \prod_i (E-\bar{E}_i)\ \langle g|D|\varphi_E\rangle\right)$$

ou encore

$$\langle g|D|\Psi_E^+\rangle = \frac{1}{\prod_i (E-E(i))}\ \langle g|D|\varphi_E\rangle\left(\sum_j \bar{q}_i\ \pi\ \bar{V}_j^2 \prod_{k\neq j} (E-\bar{E}_k) + \prod_i (E-\bar{E}_i)\right)$$

$$= \frac{\prod_i (E-\bar{E}_i)}{\prod_i (E-E(i))}\ \langle g|D|\varphi_E\rangle\left(1+\sum_j \bar{q}_j\ \frac{\bar{\Gamma}_{jj}}{2}\ \frac{1}{E-\bar{E}_j}\right)$$

or $\prod_i (E-E(i)) = \prod_i (E-\bar{E}_i) + \sum_j \left(\frac{i}{2}\bar{\Gamma}_{jj}\right) \prod_{j\neq k} (E-\bar{E}_k)$

et par conséquent

$$\langle g|D|\Psi_E^+\rangle = \langle g|D|\varphi_E\rangle\ \frac{1+\sum_j \frac{\bar{q}_j}{\varepsilon_j}}{1+i\sum_j \frac{1}{\varepsilon_j}} \quad \text{où} \quad \varepsilon_j = \frac{E-\bar{E}_j}{\frac{\bar{\Gamma}_{jj}}{2}} \quad .$$

Appendice III-A

Conditions d'orthogonalisation et de normalisation.

L'état propre $|\Psi_E^\lambda)$ de H se décompose sous la forme :

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_i a_i^\lambda(E)\ |\varphi_i\rangle + \sum_{\alpha\beta} PP \int \frac{\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle}{E-\varepsilon}\, c_E^{\beta\lambda}\ |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle + \sum_\alpha c_E^{\alpha\lambda}\ |\varphi_E^\alpha\rangle \tag{A-1}$$

où $\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle = \sum_i \frac{\bar{V}_\varepsilon^{i\alpha}\,\bar{V}_E^{i\beta}}{E-\bar{E}_i}$ où les éléments de la matrice d'interaction V sont choisis réels.

$$(\Psi_E^\lambda|\Psi_{E'}^\mu) = \sum_i a_i^{\lambda*}(E)\ a_i^\mu(E') + \sum_\alpha c_E^{\alpha\lambda*}\ c_E^{\alpha\mu}\ \delta(E-E')$$
$$+ \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(PP \int \frac{\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle^*}{E-\varepsilon}\ \frac{\langle\alpha\varepsilon|K|\gamma E'\rangle}{E'-\varepsilon}\, d\varepsilon \right) c_E^{\beta\lambda*}\ c_{E'}^{\gamma\mu}\ d\varepsilon$$
$$+ \sum_{\alpha\beta} c_E^{\alpha\lambda*}\ c_{E'}^{\beta\mu} \left(\frac{\langle\alpha E|K|\beta E'\rangle}{E'-E} + \frac{\langle\beta E'|K|\alpha E\rangle^*}{E-E'} \right) . \tag{A-2}$$

En utilisant la relation de l'appendice du Chapitre I et démontrée par Fano (1961) on peut réécrire la deuxième ligne de l'égalité :

$$\sum_{\alpha\beta\gamma}\left(PP\int\frac{\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle^{*}\langle\alpha\varepsilon|K|\gamma E'\rangle}{E-\varepsilon}\frac{}{E'-\varepsilon}\,d\varepsilon\right)c_{E}^{\beta\lambda *}\,c_{E'}^{\gamma\mu}\,d\varepsilon$$

$$=\sum_{\alpha\beta\gamma}\pi^{2}\,\langle\alpha E|K|\beta E\rangle^{*}\,\langle\alpha E|K|\gamma E\rangle\,c_{E}^{\beta\lambda *}\,c_{E}^{\gamma\mu}\,\delta(E-E') \qquad (A\text{-}3)$$

$$+\sum_{\alpha\beta\gamma}c_{E}^{\beta\lambda *}\,c_{E'}^{\gamma\mu}\,\frac{1}{E'-E}\left\{PP\int\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle^{*}\,\langle\alpha\varepsilon|K|\gamma E'\rangle\left(\frac{1}{E-\varepsilon}-\frac{1}{E'-\varepsilon}\right)d\varepsilon\right\}.$$

En utilisant la relation (III-1-8) (qui a permis de définir la matrice K)

$$\sum_{\beta}c_{E}^{\beta\lambda}\,\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle=\sum_{i}\bar{a}_{i}^{\lambda}(E)\,\bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}=\sum_{i}a_{i}^{\lambda}(E)\,V_{\varepsilon}^{i\alpha}$$

la deuxième ligne de l'égalité A-3 s'écrit

$$\sum_{\alpha ij}\bar{a}_{i}^{\lambda *}(E)\,\bar{a}_{j}^{\mu}(E')\,\frac{1}{E'-E}\left(PP\int d\varepsilon\,\frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}\,\bar{V}_{\varepsilon}^{j\alpha}}{E-\varepsilon}-PP\int d\varepsilon\,\frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}\,\bar{V}_{\varepsilon}^{j\alpha}}{E'-\varepsilon}\right)$$

c'est-à-dire

$$\sum_{ij}\bar{a}_{i}^{\lambda *}(E)\,\bar{a}_{j}^{\mu}(E')\,\frac{1}{E'-E}\cdot\left\{\bar{F}_{ij}(E)-\bar{F}_{ij}(E')\right\} \qquad (A\text{-}4)$$

où on a posé $\bar{F}_{ij}(E)=PP\int d\varepsilon\,\frac{\bar{V}_{\varepsilon}^{i\alpha}\,\bar{V}_{\varepsilon}^{j\alpha}}{E-\varepsilon}$

L'expression (A-4) est nulle si on considère que les variations de $\bar{F}_{ij}$ sont négligeables avec l'énergie. En fait elle est rigoureusement nulle car dans la base pré-diagonalisée

$$\sum_{i}(\bar{V}_{ji}+\bar{F}_{ji}(E))\,\bar{a}_{i}^{\lambda}(E)=0\quad\text{où}\quad\bar{V}_{ij}=\langle\bar{\varphi}_{i}|V|\bar{\varphi}_{j}\rangle$$

et par conséquent

$$\sum_{ij}(\bar{V}_{ji}^{*}+\bar{F}_{ji}^{*}(E))\,\bar{a}_{j}^{\mu}(E')\,\bar{a}_{i}^{\lambda *}(E)=0$$

et d'autre part

$$\sum_{ij}(\bar{V}_{ij}+\bar{F}_{ij}(E'))\,\bar{a}_{j}^{\mu}(E')\,\bar{a}_{i}^{\lambda *}(E)=0$$

L'opérateur V étant hermitique $\bar{V}_{ji}^{*} = \bar{V}_{ij}$ et $\bar{F}_{ji}^{*}(E) = \bar{F}_{ij}(E)$;

en soustrayant les deux égalités précédentes, on obtient :

$$\sum_{ij} [\bar{F}_{ij}(E) - \bar{F}_{ij}(E')] \, \bar{a}_j^{\mu}(E') \, \bar{a}_i^{\lambda}(E) = 0 \quad .$$

Il reste à évaluer la dernière ligne de l'égalité (A-2). En utilisant la définition de la matrice K rappelée au-dessus et l'égalité (5)

$$(E - \bar{E}_i) \, \bar{a}_i^{\lambda}(E) = \sum_{\alpha} c_E^{\alpha\lambda} \, \bar{V}_E^{i\alpha}$$

on a

$$\sum_{\alpha\beta} c_E^{\alpha\lambda *} \, c_{E'}^{\beta\mu} \, \frac{\langle \alpha E | K | \beta E' \rangle}{E' - E} = \sum_{\alpha i} c_E^{\alpha\lambda *} \, \frac{\bar{V}_E^{i\alpha}}{E' - E} \, \bar{a}_i^{\mu}(E')$$

c'est-à-dire $\quad \frac{1}{E' - E} \sum_i (E - \bar{E}_i) \, \bar{a}_i^{\lambda *}(E) \, \bar{a}_i^{\mu}(E')$

et par conséquent la 3ème ligne de l'égalité (A-2) s'écrit :

$$\frac{1}{E' - E} \left(\sum_i (E - \bar{E}_i) \, \bar{a}_i^{\lambda *}(E) \, \bar{a}_i^{\mu}(E') - \sum_j (E' - \bar{E}_j) \, \bar{a}_j^{\lambda *}(E) \, \bar{a}_j^{\mu}(E') \right)$$

$$= - \sum_i \bar{a}_i^{\lambda *}(E) \, \bar{a}_i^{\mu}(E') \quad .$$

En conclusion

$$\boxed{(\Psi_E^{\lambda} | \Psi_{E'}^{\mu}) = \sum_{\alpha} \left(c_E^{\alpha\lambda *} . c_E^{\alpha\mu} + \pi^2 \sum_{\beta\gamma} c_E^{\beta\lambda *} . c_E^{\gamma\mu} \langle \alpha E | K | \beta E \rangle^{*} \langle \alpha E | K | \gamma E \rangle \right) \delta(E - E') \; .}$$

Appendice III-B

N états discrets et M continuums prédiagonalisés

B-1 Matrice de transition R et matrice de réaction K .

L'opérateur de transition est défini par la relation (III-1-22)

$$\langle \alpha E' | R | \beta E \rangle = \sum_{ij} \bar{V}_{E'}^{i\alpha} . \bar{V}_{E}^{j\beta} \langle \bar{\varphi}_i | G^{+}_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle \qquad (B\text{-}1)$$

où l'élément de matrice de l'opérateur $G^{+}_{(E)}$ est donné par

$$\sum_k \left\{ (E - \bar{E}_k)\, \delta_{ik} + i\pi \sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha} . \bar{V}_E^{k\alpha} \right\} \langle \bar{\varphi}_k | G^{+}_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij} \quad . \qquad (B\text{-}2)$$

En multipliant cette égalité par $\bar{V}_{E'}^{j\beta}$ et en sommant sur j on obtient

$$(E - \bar{E}_i) \sum_j \bar{V}_{E'}^{j\beta} \langle \bar{\varphi}_i | G^{+}_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle + i\pi \sum_\alpha \bar{V}_E^{i\alpha} \langle \beta E' | R | \alpha E \rangle = \bar{V}_{E'}^{i\beta} \qquad (B\text{-}3)$$

où on a utilisé le fait que l'opérateur résolvante $G^{+}_{(E)}$, inverse de l'hamiltonien $E - H_{eff}$, est symétrique puisque H_{eff} est symétrique (mais non hermitique).

On multiplie alors l'expression (B-3) par $\dfrac{\bar{V}_E^{i\gamma}}{E - \bar{E}_i}$ et en sommant sur i on obtient, en tenant compte de la définition de la matrice K (III-1-9b)

$$\langle \beta E' | R | \gamma E \rangle + i\pi \sum_{\alpha} \langle \beta E' | R | \alpha E \rangle \langle \alpha E | K | \gamma E \rangle = \langle \beta E' | K | \gamma E \rangle \qquad (B\text{-}4)$$

qui est identique à la relation (18) du Chapitre I, §. 2.2.2b .

On peut montrer de la même façon (en multipliant la relation B-2 par $\bar{V}_E^{j\beta}$ et en sommant sur j puis en multipliant la relation obtenue par $\dfrac{\bar{V}_{E'}^{i\gamma}}{E - \bar{E}_i}$ et en sommant sur i) que

$$\langle \gamma E' | R | \beta E \rangle + i\pi \sum_{\alpha} \langle \gamma E' | K | \alpha E \rangle \langle \alpha E | R | \beta E \rangle = \langle \gamma E' | K | \beta E \rangle \qquad (B\text{-}4')$$

qui est identique à la relation (7-b) du Chapitre I.

L'opérateur $R(E)$ qui est diagonal en énergie est un opérateur symétrique $\langle \alpha E | R | \beta E \rangle = \langle \beta E | R | \alpha E \rangle$ car $G^+_{(E)}$ est symétrique. Néanmoins cet opérateur n'est pas hermitique alors que l'opérateur $K(E)$, dont les éléments de matrice sont $\langle \alpha E | K | \beta E \rangle = \sum_i \dfrac{\bar{V}_E^{i\alpha} . \bar{V}_E^{j\beta}}{E - \bar{E}_i}$ est hermitique.

B-2 Etats de diffusion $|\Psi_E^{\alpha+})$.

L'état propre de H correspondant à une onde entrante dans la voie α

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = |\varphi_E^{\alpha}\rangle + G^+_{(E)}\, V |\varphi_E^{\alpha}\rangle \quad . \qquad (B\text{-}7)$$

En utilisant la relation de fermeture

$$\sum_i |\bar{\varphi}_i\rangle\langle\bar{\varphi}_i| + \sum_{\alpha} \int |\varphi_\varepsilon^{\alpha}\rangle\langle\varphi_\varepsilon^{\alpha}|\, d\varepsilon = 1 \quad ,$$

on peut écrire $|\Psi_E^{\alpha+})$ sous la forme

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = |\varphi_E^{\alpha}\rangle + \sum_{ij} |\bar{\varphi}_i\rangle\langle\bar{\varphi}_i| G^+_{(E)} |\bar{\varphi}_j\rangle\, \bar{V}_E^{j\alpha} + \sum_{\beta j} \int |\varphi_\varepsilon^{\beta}\rangle\langle\varphi_\varepsilon^{\beta}| G^+_{(E)} |\bar{\varphi}_j\rangle\, \bar{V}_E^{j\alpha}\, d\varepsilon \quad . \qquad (B\text{-}8)$$

En utilisant la relation $Q\ G\ P = \frac{Q}{z - Q\ H_0\ Q}\ Q\ V\ P\ \ P\ G\ P$

$$\langle \varphi_\varepsilon^\beta | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle = \sum_i \left(\frac{PP}{E-\varepsilon}\ \bar{V}_\varepsilon^{i\beta}\ \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle - i\pi\ \bar{V}_E^{i\beta}\ \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle\ \delta(E-\varepsilon) \right)$$

on obtient alors le développement en tenant compte de l'équation (B-1)

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = |\varphi_E^\alpha\rangle + \sum_{ij} |\bar{\varphi}_i\rangle \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle\ \bar{V}_E^{j\alpha} - i\pi \sum_\beta \langle \beta E | R | \alpha E \rangle\ |\varphi_E^\beta\rangle$$

$$+ \sum_{\beta j i} PP \int |\varphi_\varepsilon^\beta\rangle\ \frac{\bar{V}_E^{j\alpha}\ .\ \bar{V}^{i\beta}_\varepsilon}{E-\varepsilon}\ \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle\ d\varepsilon$$

$$= |\varphi_E^\alpha\rangle - i\pi \sum_\beta \langle \beta E | R | \alpha E \rangle\ |\varphi_E^\beta\rangle + \sum_{ij} \bar{V}_E^{j\alpha}\ \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle$$

$$\left(|\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_\beta PP \int \frac{\bar{V}^{i\beta}_\varepsilon}{E-\varepsilon}\ |\varphi_\varepsilon^\beta\rangle\ d\varepsilon \right) \qquad \text{(B-9)}$$

c'est-à-dire en utilisant la relation (B-3) et la symétrie de $K(E)$ réécrite sous la forme

$$\sum_j \bar{V}_E^{j\alpha}\ \langle \bar{\varphi}_i | G^+_{(E)} | \bar{\varphi}_j \rangle = \sum_\gamma \frac{\bar{V}_E^{i\gamma}}{E - \bar{E}_i} \left(\delta_{\alpha\gamma} - i\pi \langle \gamma E | R | \alpha E \rangle \right) .$$

$$|\Psi_E^{\alpha+}) = \sum_\beta \left(\delta_{\alpha\beta} - i\pi \langle \beta E | R | \alpha E \rangle \right)\ |\varphi_E^\beta\rangle$$

$$+ \sum_{i\gamma} \frac{\bar{V}_E^{i\gamma}}{E - \bar{E}_i} \left(\delta_{\alpha\gamma} - i\pi \langle \gamma E | R | \alpha E \rangle \right)\ |\bar{\Phi}_i\rangle \qquad \text{(B-10)}$$

où $\quad |\bar{\Phi}_i\rangle = |\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_\beta PP \int \frac{\bar{V}^{i\beta}_\varepsilon}{E-\varepsilon}\ |\varphi_\varepsilon^\beta\rangle\ d\varepsilon$.

Soit $\quad |\Psi_E^{\alpha+}) = \sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \left(|\varphi_E^\beta\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i}\ |\bar{\Phi}_i\rangle \right) \qquad \text{(B-11)}$

en posant

$$c_E^{\beta\alpha} = \delta_{\alpha\beta} - i\pi \langle \beta E | R | \alpha E \rangle \quad . \qquad \text{(B-12)}$$

B-3 Etat de diffusion. Etat propre de Fano associé à la condition d'onde entrante.

La définition (B-12) des coefficients $c_E^{\beta\alpha}$ permet d'écrire

$$\sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \langle\gamma E|K|\beta E\rangle = \langle\gamma E|K|\alpha E\rangle - i\pi \sum_\beta \langle\gamma E|K|\beta E\rangle\langle\beta E|R|\alpha E\rangle$$

avec la relation (B-4') on peut réécrire cette relation comme

$$\sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \langle\gamma E|K|\beta E\rangle = \langle\gamma E|R|\alpha E\rangle = \frac{1}{i\pi}(\delta_{\alpha\gamma} - c_E^{\gamma\alpha})$$

soit $$\pi \sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \langle\gamma E|K|\beta E\rangle = i\, c_E^{\gamma\alpha} - i\, \delta_{\alpha\gamma} \quad . \qquad (B\text{-}13)$$

Quand $\gamma \neq \alpha$ on a donc $i\, c_E^{\gamma\alpha} = \pi \sum_\beta c_E^{\beta\alpha} \langle\gamma E|K|\beta E\rangle$ qui est un système de M-1 équations linéaires identiques au système défini par les relations (III-1-11) et $tg\, \delta_\alpha^{\lambda\neq\alpha} = -i$ (ou les relations du Chapitre I, I-1-11b et I-1-13). Ce système définit les coefficients de l'état de Fano répondant à la condition d'onde entrante, à un facteur multiplicatif de normalisation près [donné par la relation (7) du Chapitre I, qui est la même égalité que B-13 quand $\gamma = \alpha$]. Les coefficients $c_E^{\beta\alpha}$ définis par la relation (B-12) sont identiques aux coefficients du développement de l'état de Fano correspondant à une onde entrante dans la voie α. On obtient l'onde sortante dans la voie α en changeant i en $-i$ dans toutes ces expressions, donc en prenant leurs complexes conjugués.

B-4 Base commune d'états propres des matrices K(E) et R(E) .

Les états propres de la matrice hermitique $K(E)$ sont notés $|\varphi_E^\lambda\rangle$. Leur développement sur la base des états $|\varphi_E^\alpha\rangle$ est :

$$|\varphi_E^\lambda\rangle = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \, |\varphi_E^\alpha\rangle \quad . \tag{B-14}$$

La relation (B-4) permet d'écrire, en la multipliant par $d_E^{\gamma\lambda}$ et en sommant sur γ

$$\sum_\gamma \langle\beta E|R|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} + i\pi \sum_{\alpha\gamma} \langle\beta E|R|\alpha E\rangle\langle\alpha E|K|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} = \sum_\gamma \langle\beta E|K|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} \tag{B-15}$$

soit, compte-tenu de la définition des coefficients $d_E^{\gamma\lambda}$

$$\sum_\gamma \langle\beta E|K|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} = K_\lambda(E) \, d_E^{\beta\lambda} \quad . \tag{B-16}$$

La relation (B-15) devient

$$\sum_\gamma \langle\beta E|R|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} + i\pi \sum_\alpha \langle\beta E|R|\alpha E\rangle \, d_E^{\alpha\lambda} \, K_\lambda(E) = K_\lambda(E) \, d_E^{\beta\lambda}$$

soit $$\sum_\gamma \langle\beta E|R|\gamma E\rangle \, d_E^{\gamma\lambda} = \frac{K_\lambda(E)}{1 + i\pi K_\lambda(E)} \, d_E^{\beta\lambda} \quad . \tag{B-17}$$

La matrice $R(E)$ admet donc le même ensemble de vecteurs propres (on peut remarquer, avec les relations (B-4) et (B-4'), que les matrices $R(E)$ et $K(E)$ commutent) avec les valeurs propres

$$R_\lambda(E) = \frac{K_\lambda(E)}{1 + i\pi K_\lambda(E)} \quad . \tag{B-18}$$

Les états propres de H , $|\Psi_E^{\lambda+}\rangle$ sont définis par la relation

$$|\Psi_E^{\lambda+}\rangle = \sum_\alpha d_E^{\alpha\lambda} \, |\Psi_E^{\alpha+}\rangle \quad ,$$

c'est-à-dire en utilisant la relation (B-10) qui définit $|\Psi_E^{\alpha+}\rangle$, et

la relation (B-17)

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = [1 - i\pi R_\lambda(E)] \sum_\beta d_E^{\beta\lambda} \left(|\varphi_E^\beta\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\beta}}{E - \bar{E}_i} |\bar{\Phi}_i\rangle\right) \qquad \text{(B-19)}$$

ou en utilisant la relation (B-19) et (B-15)

$$|\Psi_E^{\lambda+}) = \frac{1}{1 + i\pi K_\lambda(E)} \left(|\varphi_E^\lambda\rangle + \sum_i \frac{\bar{V}_E^{i\lambda}}{E - \bar{E}_i} |\bar{\Phi}_i\rangle\right) \qquad \text{(B-20)}$$

avec

$$\bar{V}_E^{i\lambda} = \sum_\beta d_E^{\beta\lambda} \bar{V}_E^{i\beta} \quad .$$

Appendice III-C

Expression générale de la matrice K dans le formalisme de Fano.

C-1 Cas général.

L'utilisation du formalisme de la résolvante nous a permis d'étudier les principales propriétés du système comportant N états discrets couplés à M continuums en interaction, sans faire appel à la détermination des fonctions d'onde exactes du système total. Dans cet appendice nous nous proposons de déterminer de façon générale les éléments de la matrice K permettant de construire ces fonctions d'onde.

Le système étudié comporte N états discrets et M continuums en interaction. Comme base d'états discrets, nous utilisons les états propres de l'hamiltonien P H P , notés $|\bar{\varphi}_i\rangle$ et d'énergie $\bar{E}_i$. Ces états $|\bar{\varphi}_i\rangle$ sont couplés aux continuums décrits par les états propres $|\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle$ de l'opérateur $Q\,H_0\,Q$. Les états propres $|\Psi_E^\lambda$ de l'hamiltonien total $H = P\,H\,P + Q\,H_0\,Q + Q\,V\,P + P\,V\,Q + Q\,V\,Q$ peuvent être écrits sous la forme :

$$|\Psi_E^\lambda) = \sum_{i=1}^{N} a_i^\lambda(E)\ |\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\alpha=1}^{M} \int d\varepsilon\ b_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E)\ |\varphi_\varepsilon^\alpha\rangle \quad .$$

On définit la matrice K par la relation

$$b_\varepsilon^{\alpha\lambda}(E) = c_E^{\alpha\lambda}\ \delta(E-\varepsilon) + \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda}\ \frac{PP}{E-\varepsilon}\ \langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle \quad .$$

L'équation de Schrödinger $(H-E)\ |\Psi_E^\lambda) = 0$ est équivalente au système d'équations :

i = 1 à N

$$(E-\bar{E}_i)\ a_i^\lambda(E) = \sum_{\alpha=1}^{M} \left\{ c_E^{\alpha\lambda}\ \langle\bar{\varphi}_i|V|\alpha E\rangle + \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda}\ PP \int d\varepsilon\ \frac{\langle\bar{\varphi}_i|V|\alpha\varepsilon\rangle\langle\alpha\varepsilon|K|\beta E\rangle}{E-\varepsilon} \right\} \qquad (C-1)$$

et α = 1 à M

$$\sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda}\ \langle\alpha E'|K|\beta E\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i^\lambda(E)\ \langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle + \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\beta\lambda}\ \langle\alpha E'|V|\beta E\rangle + \sum_{\beta=1}^{M}\sum_{\gamma=1}^{M} c_E^{\gamma\lambda}\ PP \int \frac{d\varepsilon}{E-\varepsilon}\ \langle\alpha E'|V|\beta\varepsilon\rangle\langle\beta\varepsilon|K|\gamma E\rangle \quad . \qquad (C-2)$$

Reportant l'expression des coefficients $a_i^\lambda(E)$ (Equations C-1 dans les Equations C-2), on obtient un système linéaire homogène ayant pour inconnues les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$. Ce système admet une solution non triviale, si les éléments de la matrice K vérifient l'équation intégrale

$$\langle\alpha E'|K|\beta E\rangle = \langle\alpha E'|V|\beta E\rangle + \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle\langle\bar{\varphi}_i|V|\beta E\rangle}{E-\bar{E}_i} + \sum_{\gamma=1}^{M} PP \int \frac{\langle\alpha E'|V|\gamma\varepsilon\rangle\langle\gamma\varepsilon|K|\beta E\rangle}{E-\varepsilon}\, d\varepsilon + \sum_{\gamma=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle}{E-\bar{E}_i}\ PP \int \frac{\langle\bar{\varphi}_i|V|\gamma\varepsilon\rangle\langle\gamma\varepsilon|K|\beta E\rangle}{E-\varepsilon}\, d\varepsilon$$

Dans cette équation, les différents termes représentent des couplages entre les états du spectre continu $|\varphi_E^\alpha\rangle$ et $|\varphi_E^\beta\rangle$:

- le premier terme correspond au couplage direct associé à l'interaction résiduelle V ;

- le second terme est un couplage indirect par l'intermédiaire de chacun des états discrets ;

- le troisième terme est un couplage indirect mettant en jeu tous les états $|\varphi_\varepsilon^\gamma\rangle$ du spectre continu ;

- le dernier terme prend en compte le couplage indirect mettant en jeu deux états intermédiaires quelconques appartenant l'un au spectre discret $|\bar{\varphi}_i\rangle$, l'autre au continuum $|\varphi_\varepsilon^\gamma\rangle$.

C-2 Cas où les différents états du spectre continu ne sont pas couplés entre eux.

Lorsque les différents états du spectre continu ne sont pas couplés $\langle\varphi_{E'}^\alpha|V|\varphi_E^\beta\rangle \equiv 0$, les éléments de la matrice sont solution du système plus simple

$$\langle\alpha E'|K|\beta E\rangle = \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle\langle\bar{\varphi}_i|V|\beta E\rangle}{E - \bar{E}_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{\gamma=1}^{M} \frac{\langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle}{E - \bar{E}_i} \int \frac{\langle\bar{\varphi}_i|V|\gamma\varepsilon\rangle\langle\gamma\varepsilon|K|\beta E\rangle}{E - \varepsilon}\, d\varepsilon \quad .$$

Dans ce cas les éléments de la matrice K peuvent se factoriser sous la forme

$$\langle\alpha E'|K|\beta E\rangle = \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle\alpha E'|V|\bar{\varphi}_i\rangle}{E - \bar{E}_i} f_{i\beta}(E)$$

où les fonctions $f_{i\beta}(E)$ vérifient le système

$$\sum_{j=1}^{N} [(E - \bar{E}_i)\,\delta_{ij} - F_{ij}(E)]\, f_{j\beta}(E) = \langle \bar{\varphi}_i | V | \beta E \rangle$$

avec

$$F_{ij}(E) = \sum_{\gamma=1}^{M} PP \int \frac{\langle \bar{\varphi}_i | V | \gamma\varepsilon \rangle \langle \gamma\varepsilon | V | \bar{\varphi}_j \rangle}{E - \varepsilon}\, d\varepsilon \quad .$$

L'expression des éléments de la matrice K se simplifie si , pour décrire le spectre discret, on utilise les états $|\bar{\bar{\varphi}}_i\rangle$, états propres de la matrice $(\bar{E}_i\,\delta_{ij} + F_{ij}(E))$, associés aux valeurs propres $\bar{\bar{E}}_i$: dans ce cas on peut écrire :

$$\boxed{\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle = \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \varphi_{\alpha E'} | V | \bar{\bar{\varphi}}_i \rangle \langle \bar{\bar{\varphi}}_i | V | \varphi_{\beta E} \rangle}{E - \bar{\bar{E}}_i}} \quad .$$

C'est l'expression qui a été déjà obtenue au §.III.1.1.2.a . Les états $|\bar{\bar{\varphi}}_i\rangle$ sont les états de la base intermédiaire de Fano.

C-3 Cas où les différents éléments de matrice de l'interaction V se factorisent : application au cas de continuums plats et sans effet de bord.

Dans le cas où les différents éléments de matrice de l'interaction résiduelle V se factorisent, on note :

$$\langle \varphi_{\alpha\varepsilon} | V | \bar{\varphi}_i \rangle = \bar{V}_{\alpha i}\, v_\alpha(\varepsilon)$$

$$\langle \varphi_{\alpha\varepsilon} | V | \varphi_{\beta\varepsilon'} \rangle = W_{\alpha\beta}\, v_\alpha(\varepsilon)\, v_\beta(\varepsilon')$$

et $$F_\alpha(E) = PP \int \frac{[v_\alpha(\varepsilon)]^2}{E - \varepsilon}\, d\varepsilon \quad .$$

Les éléments de la matrice K se factorisent et peuvent s'écrire sous la forme :

$$\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle = v_\alpha(E')\, k_{\alpha\beta}(E)$$

où, pour β fixé, les M fonctions $k_{\alpha\beta}(E)$ sont solutions du système :

$\alpha = 1$ à M

$$\sum_{\gamma=1}^{M} k_{\gamma\beta}(E) \left[\delta_{\alpha\gamma} - W_{\alpha\gamma} F_\gamma(E) - \sum_{i=1}^{N} \frac{\bar{V}_{\alpha i} \bar{V}_{\gamma i}}{E - \bar{E}_i} F_\gamma(E)\right]$$

$$= \left(W_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\bar{V}_{\alpha i} \bar{V}_{\beta i}}{E - \bar{E}_i}\right) v_\beta(E) \quad .$$

Dans le cas de continuums plats et sans effet de bord, $v_\alpha(E) = 1, F_\alpha(E) = 0$, ce qui donne immédiatement

$$k_{\alpha\beta}(E) = W_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^{N} \frac{\bar{V}_{\alpha i} \bar{V}_{\beta i}}{E - \bar{E}_i}$$

soit

$$\boxed{\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle = \langle \alpha E' | V | \beta E \rangle + \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \alpha E' | V | \bar{\varphi}_i \rangle \langle \bar{\varphi}_i | V | \beta E \rangle}{E - \bar{E}_i}} \quad .$$

Dans le cas général de continuums non plats, pour lesquels les éléments de matrice ne sont pas factorisables, on ne peut déterminer simplement les éléments de matrice $\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle$ et il est nécessaire de résoudre le système intégral . Une résolution approchée peut être obtenue par un calcul itératif en partant de l'approximation initiale

$$\langle \alpha E' | K | \beta E \rangle^0 = \langle \varphi_{\alpha E'} | E | \varphi_{\beta E} \rangle + \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \varphi_{\alpha E'} | V | \bar{\varphi}_i \rangle \langle \bar{\varphi}_i | V | \varphi_{\beta E} \rangle}{E - \bar{E}_i} \quad .$$

Appendice III-D

Fonctions d'onde du système total

D-1 Condition d'orthogonalisation et détermination des coefficients $c_E^{\beta\lambda}$.

Les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction d'onde $|\Psi_E^\lambda)$ ne sont pas totalement déterminés ; cependant ils doivent satisfaire à la condition d'orthogonalité qu'on peut démontrer avec les mêmes méthodes qu'en Appendice I-A et III-A.

$$(\Psi_{E'}^\mu | \Psi_E^\lambda) = \delta_{\lambda\mu}\, \delta(E-E')$$

$$= \delta(E-E') \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{M} c_E^{\alpha\mu *}\, c_E^{\beta\lambda} \left[\delta_{\alpha\beta} + \pi^2 \sum_{\gamma=1}^{M} \langle \gamma E|K|\alpha E\rangle^* \langle \gamma E|K|\beta E\rangle\right] .$$

On peut alors déterminer complètement les coefficients $c_E^{\alpha\lambda}$ en suivant les mêmes raisonnements qu'au §.III.1.1.2 ; par exemple en imposant des conditions aux limites déterminées ou en diagonalisant la matrice $K(E)$. Les coefficients $a_i^\lambda(E)$ sont alors déterminés par l'équation C-1.

D-2 Spectre de "photoélectrons".

Nous avons montré au §.III.1.4.3.1 que si l'on utilise la condition de normalisation, dite de "l'onde sortante", pour déterminer les fonctions d'onde $|\Psi_E^{\lambda})$, alors le spectre des "photoélectrons" dans le continuum α , quand le système a été préparé à $t=0$ dans l'état $|\varphi_1\rangle$, peut s'écrire simplement à partir du coefficient du développement de l'état propre de H sur l'état discret $|\varphi_1\rangle$:

$$J_{\alpha\infty}(E) = |a_1^{\lambda=\alpha}(E)|^2 \quad .$$

La démonstration que nous avons faite était complètement indépendante de la forme de la matrice $K(E)$. Le résultat est donc généralisable lorsque les continuums sont couplés.

D-3 Expression des états de Fano pour un système comportant un état discret et deux continuums en interaction.

On note $|\varphi\rangle$ l'état discret d'énergie E_φ , $|\varphi_E^1\rangle$ et $|\varphi_E^2\rangle$ les deux continuums. On se place dans le cas où les continuums sont plats et sans effet de bord.

Les interactions sont notées : $\langle\varphi|V|\varphi_E^1\rangle = V$, $\langle\varphi|V|\varphi_E^2\rangle = W$ et $\langle\varphi_E^1,|V|\varphi_E^2\rangle = W_{12}$. La matrice de réaction $K(E)$ s'écrit alors

$$\begin{pmatrix} \frac{V^2}{E - E_\varphi} & \frac{V\,W}{E - E_\varphi} + W_{12} \\ \frac{V\,W}{E - E_\varphi} + W_{12} & \frac{W^2}{E - E_\varphi} \end{pmatrix} \quad .$$

La condition de normalisation d'"onde sortante" permet d'écrire la définition des coefficients :

$$c_E^{11} = \frac{(E-E_\varphi)-i\pi W^2}{(1+\pi^2 W_{12}^2)(E-\mathcal{E}_\varphi^*)} \qquad c_E^{12} = c_E^{21} = \frac{i\pi[V W + W_{12}(E-E_\varphi)]}{(1+\pi^2 W_{12}^2)(E-\mathcal{E}_\varphi^*)}$$

$$c_E^{22} = \frac{(E-E_\varphi)-i\pi V^2}{(1+\pi^2 W_{12}^2)(E-\mathcal{E}_\varphi^*)} \quad \text{où} \quad \mathcal{E}_\varphi = E_\varphi - \frac{2\pi^2 V W}{1+\pi^2 W_{12}^2} - i\pi \frac{V^2+W^2}{1+\pi^2 W_{12}^2}$$

et par conséquent

$$a(E) = \frac{(V+i\pi W_{12} W)}{(1+\pi^2 W_{12}^2)(E-\mathcal{E}_\varphi^*)} \quad .$$

Les états propres de l'hamiltonien total qui suivent la condition d'onde sortante s'écrivent

$$|\Psi_E^1) = \frac{1}{(1+\pi^2 W_{12}^2)} \cdot \frac{1}{(E-\mathcal{E}_\varphi^*)} \Big\{ (V+i\pi W_{12} W)\ |\varphi\rangle + [(E-E_\varphi)-i\pi W^2]\ |\varphi_E^1\rangle + i\pi [V W + W_{12}(E-E_\varphi)]\ |\varphi_E^2\rangle \Big\}$$

$$|\Psi_E^2) = \frac{1}{1+\pi^2 W_{12}^2} \cdot \frac{1}{E-\mathcal{E}_\varphi^*} \Big\{ (V+i\pi W_{12} W)\ |\varphi\rangle + i\pi [V W + W_{12}(E-E_\varphi)]\ |\varphi_E^1\rangle + [(E-E_\varphi)-i\pi V^2]\ |\varphi_E^2\rangle \Big\} .$$

REFERENCES

[1] Abdelouahab Taleb, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris-Sud (1982).

[2] E. Luc-Koenig, S. Feneuille, J. M. Lecomte, S. Liberman, J. Pinard and A. Taleb, J. de Physique C2, 43, 153 (1982).

[3] S. Liberman, J. M. Lecomte, E. Luc-Koenig, J. Pinard and A. Taleb, soumis à Phys. Rev. A (1983).

[4] S. Feneuille, S. Liberman, E. Luc-Koenig, J. Pinard and A. Taleb, J. Phys. B 15, 1205 (1982).

[5] S. Feneuille, S. Liberman, E. Luc-Koenig, J. Pinard and A. Taleb, Phys. Rev. A 25, 2853 (1982).

[6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome II, Hermann (1973).

[7] A. Messiah, Mécanique Quantique, Tome II, Dunod (1964).

[8] U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

[9] U. Fano and J. W. Cooper, Phys. Rev. A 137, 1364 (1965).

[10] C. D. Lin, Phys. Rev. A 9, 171 (1974).

[11] V. L. Jacobs and J. Davis, Phys. Rev. A 19, 776 (1979).

[12] A. Burgess, Astrophysical Journal 139, 776 (1964).

[13] J. Davis and V. L. Jacobs, Phys. Rev. A 12, 2017 (1975).

[14] K. Helfrich, Theor. Chim. Acta 24, 271 (1972).

[15] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of one- and two-Electron Atoms. Springer Verlag, Berlin (1957).

[16] M. G. Littman, M. M. Kash, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 41, 103 (1978).

[17] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, Mécanique Quantique, Tome I, Hermann (1973).

[18] F. H. Mies, J. Chem. Physics 51, 787 and 798 (1969).

[19] R. Lefebvre and J. A. Beswick, Molec. Physics 23, 1223 (1972).

[20] A. Nitzan, J. Jortner and B. J. Berne, Molec. Physics 26, 281 (1973).

[21] W. Heitler, The Quantum Theory of Radiation, Oxford, Clarendon Press (1954).

[22] C. Cohen-Tannoudji et S. Haroche, J. Phys. 30, 125 (1969).

[23] F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946).

[24] S. H. Autler and C. H. Townes, Phys. Rev. 100, 703 (1955).

[25] I. I. Rabi, Phys. Rev. 51, 652 (1937).

[26] L. Armstrong, Jr., L. B. Beers and S. Feneuille, Phys. Rev. A 12, 1903 (1975).

[27] L. B. Beers and L. Armstrong, Jr., Phys. Rev. A 12, 2447 (1975).

[28] P. L. Knight, J. Phys. B 11, L511 (1978).

[29] C. Cohen-Tannoudji and S. Reynaud, J. Phys. B 10, 345 (1977).

[30] P. L. Knight, J. Phys. B 12, 3297 (1979).

[31] L. Armstrong, Jr., C. E. Theodosiou and M. J. Wall, Phys. Rev. A 18, 2538 (1978).

[32] P. Lambropoulos and P. Zoller, Phys. Rev. A 24, 379 (1981).

[33] K. Rzazewski and J. H. Eberly, Phys. Rev. Lett. 47, 408 (1981).

[34] G. S. Agarwal, S. L. Haan, K. Burnett and J. Cooper, Phys. Rev. Lett. 48, 1164 (1982) and Phys. Rev. A 26, 2277 (1982).

[35] A. Lami and N. K. Rahman, Phys. Rev. A 26, 3360 (1982) et Opt. Commun. 43, 383 (1982).

[36] M. Crance and L. Armstrong, Jr., J. Phys. B 15, 3199 (1982).

[37] M. Crance and M. Aymar, J. Phys. B 13, L421 (1980).

[38] P. E. Coleman and P. L. Knight, J. Phys. B 15, L235 (1982).

[39] M. L. Goldberger and K. M. Watson, Collision Theory, Wiley, New York (1964).

[40] C. Cohen-Tannoudji, Cours au Collège de France (Paris), non publié (1975-76).

[41] U. Fano and F. Prats, Proc. Natl. Acad. Sc. India A 33, 553 (1963).

[42] U. Fano and J. W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968).

[43] L. S. Rodberg and R. M. Thaler, Introduction to the Quantum Theory of Scattering, Academic Press, New York, London (1967).

[44] P. L. Altick and E. N. Moore, Phys. Rev. 147, 59 (1966).

[45] U. Fano, Collisions and Spectra, Course (1979), unpublished.

[46] S. Feneuille, Rep. Prog. Phys. 40, 1257 (1977).

[47] J. Dupont-Roc, Summer School on Chemical Photophysics, Editions du C.N.R.S. - Paris A1 (1979).

[48] L. M. Landau et E. M. Lifshitz, Mécanique Quantique : Théorie non relativiste (1958).

[49] E. Luc-Koenig and A. Bachelier, J. Phys. B 13, 1743 and 1769 (1980).

[50] L. Armstrong, Jr., and H. C. Baker, J. Phys. B 13, 4727 (1980).

[51] P. E. Coleman, P. L. Knight and K. Burnett, Opt. Commun. 42, 171 (1982).

[52] C. Cohen-Tannoudji, "Aux frontières de la spectroscopie laser" (Ecole d'été de Physique Théorique, Les Houches, 1975), North-Holland Publishing Company, 1976.

[53] M. G. Littman, M. L. Zimmerman and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 37, 486 (1976).

[54] S. Feneuille, S. Liberman, J. Pinard et P. Jacquinot, C. R. Acad. Sci. Paris 284B, 291 (1977).

[55] G. J. Hatton, Phys. Rev. A 16, 1347 (1977).

[56] H. Walther in Frontiers in Laser Spectroscopy, Vol. 1, 127, Les Houches, session 27, édité par R. Balian, S. Haroche et S. Liberman, North Holland, Amsterdam (1975).

[57] S. T. Manson, Adv. Electron. Phys. 41, 73 (1976).

[58] D. Dill, S. T. Manson and A. F. Starare, Phys. Rev. Lett. 32, 971 (1974) ; Phys. Rev. A 11, 1596 (1975).

[59] U. Fano, Phys. Rev. 178, 131 (1969).

[60] H. K. Holt, I. A. Sellin, Phys. Rev. A 6, 508 (1972).

[61] W. E. Lamb, Jr., and R. C. Retherford, Phys. Rev. 79, 549 (1950).

[62] A. I. Andryushin, A. E. Kazakov and M. V. Fedorov, Sov. Phys. JETP 55, 53 (1982).

[63] M. Lewenstein, J. W. Haus and K. Rzazewski, Phys. Rev. Lett. 50, 417 (1983).

[64] K. Rzazewski and J. H. Eberly, Phys. Rev. Lett. 49, 693 (1982).

[65] D. A. Harmin, Phys. Rev. A 26, 2656 (1982).

[66] L. Dimauro, T. Bergeman, P. McNicholl and H. Metcalf, J. de Physique C2, 167 (1982).

[67] E. Luc-Koenig et A. Bachelier, Communication personnelle.

[68] P. T. Greenland, J. Phys. B 15, 3191 (1982).

[69] K. Rzazewski, M. Lewenstein and J. H. Eberly, J. Phys. B 15, L661 (1982).

[70] E. P. Wigner, Phys. Rev. 73, 1002 (1948).

[71] P. Avan, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI (1976).

[72] C. Cohen-Tannoudji et P. Avan, Colloques Internationaux du C.N.R.S. (Aussois), Editions du C.N.R.S., Paris (1977).

[73] S. E. Kumekov et V. I. Perel, Sov. Phys. JETP 54, 899 (1981).

[74] F. H. Mies, Phys. Rev. 175, 164 (1968).

[75] C. Blondel, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI (1983).

[76] C. Blondel, R. J. Champeau, C. Delsart, Phys. Rev. A 27, 583 (1983).

[77] M. J. Seaton, Proc. Phys. Soc. London 77, 174 (1961).

[78] D. A. Harmin, Phys. Rev. Lett. 49, 128 (1982).

[79] U. Fano, Phys. Rev. A 24, 619 (1981).

[80] R. P. Madden and K. Codling, Phys. Rev. Lett. 10, 516 (1963).

[81] P. R. Woodruff , J. A. R. Samson, Phys. Rev. A 25, 848 (1982).

[82] R. Bruch, Physica Scripta 26, 381 (1982).

[83] J. N. H. Brunt, G. C. King, F. H. Read, J. Phys. B 10, 433 (1977).

[84] M. E. Hamm et al., Phys. Rev. Lett. 43, 1715 (1979).

[85] S. Watanabe, Phys. Rev. A 25, 2074 (1982).

[86] C. H. Greene, Phys. Rev. A 26, 2305 (1982).

[87] J. Macek, J. Phys. B 2, 831 (1968).

Je remercie MM. FENEUILLE et LIBERMAN d'avoir accepté que j'entreprenne, malgré des conditions parfois difficiles, cette Thèse de 3ème cycle. Ils m'avaient auparavant facilité l'accueil dans leur D.E.A., où ils m'ont dispensé, ainsi que tous les autres enseignants, un enseignement précieux et stimulant.

Monsieur LIBERMAN a suivi pas à pas l'élaboration de cette thèse. Je lui suis très reconnaissant des nombreux conseils qu'il m'a donnés. Ses encouragements et son enthousiasme m'ont été souvent d'un grand secours. Ce sont les résultats qu'il a obtenus avec l'aide de J. PINARD et A. TALEB qui ont été à l'origine de ce travail. Je les en remercie tous trois, ainsi que Mme M. CRANCE qui m'a permis d'utiliser certains de ses résultats.

Je remercie MM. BAUCHE, BESWICK , DUPONT-ROC et M. FENEUILLE de l'intérêt qu'ils ont manifesté pour cette thèse, certainement trop longue, en acceptant de faire partie du jury.

Je tiens, tout particulièrement, à remercier Mme E. LUC qui a dirigé ce travail, que je n'aurais pu mener à bien sans son aide précieuse et efficace. J'ai pu apprécier sa grande compétence et sa disponibilité quotidienne. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je dois à Mme A. BACHELIER la réalisation d'une partie des programmes utilisés. Je l'en remercie, ainsi que de la gentillesse avec laquelle elle s'est chargée de la lourde tâche, ingrate, de relire entièrement le manuscrit et d'y apporter les corrections nécessaires.

J'ai apprécié le soin et la rapidité avec lesquels M. CALVIGNAC a réalisé les nombreuses figures.

Madame FONTAINE a assuré avec gentillesse et efficacité la frappe de ce manuscrit volumineux.

Je ne saurais oublier, enfin, tous ceux qui m'ont accueilli parmi eux avec autant de sympathie. Qu'ils soient tous ici remerciés.

RESUME :

Le problème très général du couplage de plusieurs états discrets avec plusieurs continuums est résolu à l'aide des méthodes de Fano et du formalisme de la résolvante. Ceci permet de distinguer dans les spectres de toute observable deux phénomènes d'interférence . Les premières apparaissent entre les "voies d'autoionisation" : elles sont contenues dans la "densité d'états" des continuums perturbés et déterminent la structure générale de tous les spectres. Mais chacun d'eux a une structure propre, caractérisée par les interférences entre "voies de photoionisation", définies par référence aux spectres d'absorption. Quand les interférences entre voies d'autoionisation sont destructives, il y a stabilisation du système.

On décrit ainsi les spectres de photoionisation d'atomes alcalins en champ électrique intense. Dans le cas du rubidium l'effet du couplage spin-orbite est mis en évidence. Pour le sodium l'analyse des spectres réalisés en présence du champ magnétique terrestre permet de déterminer la nature du couplage prépondérant. Le phénomène de stabilisation est mis en évidence dans l'étude de la durée de vie d'un niveau Stark du rubidium. La méthode présentée est appliquée à l'analyse d'un grand nombre de phénomènes mettant en jeu l'interaction matière-rayonnement.

MOTS CLES :
- Spectroscopie atomique.
- Profils de Fano.
- Autoionisation.
- Photoionisation.
- Ionisation multiphotonique.
- Stark (effet).
- Autler-Townes (effet).
- Durée de vie, stabilisation.